

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

Spécialité : Physique

PAR

David YEROUCHALMI

PREMIERE THESE

ETUDES DE MATERIAUX ET STRUCTURES DESTINES A EQUIPER
DES TUYERES DE CONVERSION MAGNETOHYDRODYNAMIQUE
DE L'ENERGIE THERMIQUE DES GAZ DE COMBUSTION EN ENERGIE ELECTRIQUE

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 juin 1970 devant la Commission d'Examen

MM. M. FRANÇON

Président

G. CIZERON

J. DEBIESSE

M. FOEX

P. DEBRAINE

Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

Spécialité : Physique

PAR

David YEROUCHALMI

PREMIERE THESE

ETUDES DE MATERIAUX ET STRUCTURES DESTINES A EQUIPER
DES TUYERES DE CONVERSION MAGNETOHYDRODYNAMIQUE
DE L'ENERGIE THERMIQUE DES GAZ DE COMBUSTION EN ENERGIE ELECTRIQUE

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 juin 1970 devant la Commission d'Examen

MM. M. FRANÇON

Président

G. CIZERON

J. DEBIESSE

M. FOEX

P. DEBRAINE

Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

MM. GRASSE	T Evolution des êtres organisés	MM. OLMER	T Energétique générale	MM. NICOLAS	Géologie appliquée
PREVOST	T Chimie organique	GAUTHIER	T Mécanique appliquée	PANGEL	Biologie générale
WYART	T Minéralogie & cristallographie	BARCHEVITZ	T Chimie physique	RAVIER	T Pétrographie
TEISSIER	T Zoologie	BROSSEL	T Physique atomique	MOREL F.	T Physiologie comparée
AUGER	T Physique quantique & relativité	BUSER	T Physiologie comparée	ROSEAU	T Mécan. théorique des fluides
MONNIER	T Physiologie générale	CAMUS	T Physiologie végétale	ROUBINE	T Electronique E.S.E.
PIVETEAU	T Paléontologie	CURIEN	T Minéralogie & cristallographie	SILBER	T Chimie CPEM
ROCARD	T Physique E.N.S.	POSSOMPES	T Zoologie	UEBERSFELD	T Electronique
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	PULLMANN	T Chimie quantique	THIRY	T Mécanique céleste
LAFFITTE	T Chimie générale	TEILLAC	T Phys. nucléaire & radioactivité	ABELES	T Physique SPCN
N...	T Géométrie supérieure	VILLE	T Econométrie	AMAT	T Thermodynamique
COULOMB	T Physique du globe	FREYMANN	T Recherches physiques	BALKANSKI	Physique M.P.C.
CRETZEN	T Chimie minérale	ROILET	T Chimie minérale	LE CORRE	T Electricité
BOCQUET	T Zoologie	JOSIEN	T Chimie SPCN	NATAF	T Physique nucléaire & radio-act.
KASTLER	T Physique E.N.S.	MM. CHEVALLEY	T Géométrie alg. & théo. des groupes	ECHALIER	Biologie animale CPEM
EPHROSSI	T Génétique	GERMAIN	T Mécan. Théo. des fluides	BARRAUD	T Physique CPEM
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	LUCAS G.	T Géologie	DARS	T Mécan. théorique & appliquée
LUCAS R.	T Recherches physiques	ALLARD	T Chimie physique	CAMEFORT	Botanique (agréation)
THOMAS A.	T Biologie	BERTHELOT	T Physique des particules fonda.	VICHNIEWSKY	T Mécan. industrielle
MORAND	T Physique enseignement	BRICARD	T Météorologie	SIGWALT	Chimie SPCN
SOLEILLET	T Physique CPEM	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie	BLAQUIERE	Automatique
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	MM. JULIA	T Etude des molécules nat. com.	BARUCH	Physique propédeutique
DRACH	T Biologie maritime	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements	ARNOUS	T Physique théorique
QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	MONOD	T Chimie du métabolisme	SLONINSKI	Génétique
GALLIEN	T Embryologie	BRUN	T Mécanique des fluides I	MALLIAVIN	T Math. propédeutique
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agréation)	GAUDEMAR	Chimie propédeutique
MM. THELLIER	T Physique du Globe	Mme LELONG	T Mathématiques II E.N.S.	BROUSSE	T Mécanique théorique
PONCIN	T Mécanique générale	MM. BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.	ROSCH	T Astronomie
DUBREIL	T Arithmétique & Théorie des nombres	BOUSSIÈRES	T Radiochimie	GUY	T Physique expérimentale
GAGNIARD	T Géophysique appliquée	Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécan.	LAZARD	T Mathématiques MPC
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	MM. FRANC	Biologie animale CPEM.	MOREL P.	Physique MPC
CUVILLIER	T Micropaléontologie	SCHNELL	Biologie animale CPEM.	ARSAC	Programmation
TRILLAT	Microscopie & diffraction électronique	STOLKOWSKI	T Botanique tropicale	LEFEBVRE	Chimie MPC
WIEMANN	T Chimie organique & structurale	ACHER	T Physiologie générale	BOK	Physique fondamentale
VASSY	T Physique de l'atmosphère	BAUDOUIN	T Chimie biologique	CHAPEVILLE	Biochimie
DESTOUCHES	T Théorie physique	BEAUMONT	T Biologie animale CPEM	BENOIT	Physique CPEM
AMIEL	T Chimie générale	BLAMONT	Géophysique ionosphère	RIOT	Chimie CPEM
MATHIEU J.P.	T Chimie Physique	BOUREAU	T Botanique	JAUSEIN	Géologie ENS
COUTEAUX	T Cytologie	CURIE D.	Physique MCP	PREVOST G.	Biologie cellulaire
CHOQUET	T Théorie des fonctions & topologie	DURAND DELGA	T Géologie	FAVARD P.	Biologie animale CPEM
FELDMANN	T Biologie végétale marine	HELLER	T Physiologie végétale	Mme CHARNAUX-COTTON	Evol. des êtres organisés
JOST	T Physiologie comparée	TORTRAT	T Calcul des probabilités	Mlle FICINI	Chimie CPEM
FORTET	T Calcul des probabilités & physique math.	CAILLEUX	T Géologie SPCN	MM. LEQUEUX	Astronomie
SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral	MAGNAN	T Physique électrique	COHEN TANNOUDJI	Physique atomique
CHOUARD	T Physiologie végétale	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	Mme HERVE	T Mathématiques
MALAVARD	T Aviation technique (aéronautique)	Mme CHOQUET	T Mécanique analytique et mécanique céleste	MM. PECKER-WIMEL	T Astrophysique
BRELOT	T Analyse supérieure	Mlle VEIL	T Physiologie générale	MM. TAVERNIER	Physique PC
EICHORN	T Botanique	MM. LWOFF	T Microbiologie	DURAND M.	Biologie animale SPCN
BENARD	T Chimie appliquée	SIESTRUNK	T Mécan. Phys. et expérimentale	PASCAUD	Physiologie
DUGUE	T Statistique mathématique	CABANNES	T Mécanique théorique	Mme PETIT	Biologie animale CPEM
SOUILLAC	T Psychophysiologie	CAIRE	T Géol. phys. & géo. dynamique	MM. CAGNAC	Electricité
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	COMOLET	T Mécanique des fluides	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
KIRRMANN	T Théories chimiques	DELLOUE	T Physique de l'exosphère	KRASNER	T Mathématiques
CHADEFAUD	T Botanique	HOUILLOIN	T Biologie animale	BENZECCI	Statistiques
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition	OLIVIER	T Anthropologie	VINH MAU	Physique M.G.P.
MM. LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	SAMUEL	T Math. (ENS jeunes filles)	DQUESNES	Physique CPEM
DEVILLERS	T Anatomie comparée	DE POSSEL	T Analyse numérique	SCHUTZENBERGER	T Programmation
EHRESMANN	T Topologie algébrique	CHARLOT	T Chimie analytique	TREMILLON	Chimie MPC
FRANÇON	T Physique SPCN	CHATELET	T Chimie CPEM	FAYARD	Chimie MPC
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	MATTELET	T Physique SPCN	BUVET	Chimie CPEM
GODEMENT	T Mathématiques MGP	AUBOUIN	T Géologie	AUTHIER	Minér. et cristallographie
PISOT	T Technique mathématiques de la physique	Mme BENOIT-GEUTAL	T Phys. nucléaire & radio-act.	BONNEFILLE	Electrotechnique
ROCH	T Géologie	MM. BOUGIS	Bio. vég. marine Villefranche s/mer	Mme PUISEUX DAO	Biologie végétale
SCHATZMANN	T Astrophysique	RIGAUDY	T Chimie SPCN	M. BERGER	T Géométrie supérieure
TERMIER	T Géologie générale	COLLONGUES	T Chimie appliquée	Mlle LIBERMANN	T Mathématiques
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	DOBERT	Biochimie	MM. DEDONDER	T Biologie cellulaire
LENNIER	T Physique M.G.P.	NOZIERES	T Physique fondamentale	DUFOR	T Electronique I.U.T.
ROUTHIER	T Géologie appliquée	CADIOT	Chimie organique	SCHAAL	Chimie CPEM
TONNELAT	T Physique théorique	IVANOFF	T Océanographie physique	BAUCHOT	Anatomie comparée
Mme DIXMIER	T Mathématiques M.P.C.	FRANÇOIS	Zoologie	LANCE	AV CPEM
MM. SOUCHAY	T Chimie générale	TALBOT	Génie chimique	GIRAUD	Botanique E.N.S.
AIGRAIN	T Electrotechnique	MM. NOUGAREDE	Botanique	HULIN	Physique PC
BRUSSET	T Chimie systématique	FURNET	T Mathématiques MPC	VIGIER	Génétique
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	DEHEUVELS	Electricité générale	GUERN	Biologie végétale
Mme CHAIX	T Chimie biologique	FURON	T Math. propédeutique	SLODZIAN	Physique CPEM
Mme HUREL PY	T Biologie végétale CPEM	Mme GANS	T Géologie SPCN	LACOMBE	Logique mathématique
MM. PANNETIER	T Chimie générale I	MM. GENEVES	T Génétique	TAVLITZKI	Biologie cellulaire
YVON	T Synthèse organique	HOLLANDE	T Biologie végétale CPEM	ARVIEU	Physique CPEM
COTTE	T Théories physiques	LIONS	T Pétrographie	TAXI	B.A. CPEM
DUBOIS J.E.	T Physique électrique	MAITTE	T Biologie générale	COLLENOT	B.A. CPEM
LAMOTTE	T Chimie organique physique		T Analyse numérique	BASSELIER	Chimie propédeutique
	T Zoologie E.N.S.		T Chimie organique	BADOUAL	Electronique I.U.T.



Le Secrétaire Général

R. POUILLAIN

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
1 - PREAMBULE	1
2 - GENERALITES	2
2-1 Conversion dans les gaz de combustion	4
2-2 Conversion dans les gaz en cycle fermé	7
3- PROBLEME DES MATERIAUX ET DES STRUCTURES DANS LES TUYERES DE CONVERSION M. H. D. DANS LES GAZ	11
3-1 Les matériaux et structures des parois dans le générateur-tuyère M. H. D. en cycle ouvert.	12
3-1-1 Conditions opératoires auxquelles sont assujetties les parois isolantes	12
3-1-2 Conditions de fonctionnement qui régissent les électrodes.	14
3-2 Les matériaux et structures de parois dans le générateur-tuyère M. H. D. en cycle fermé	15
3-3 Températures des parois frontales de la tuyère face au courant gazeux chaud etensemencé d'un sel alcalin.	16
3-3-1 Générateurs à parois froides	17
3-3-1-1 Isolants	17
3-3-1-2 Electrodes	19
3-3-2 Générateurs à parois chaudes	20
3-3-2-1 Isolants	20
3-3-2-2 Electrodes	24
4- PHYSICO-CHIMIE ET TECHNOLOGIE DES MATERIAUX D'ELECTRODES POUR TUYERES GENERATEURS M. H. D. EN CYCLE OUVERT	30
4-1 Physico-chimie de la fonction électrode.	31
4-2 Analyse des conditions de fonctionnement des matériaux ioniques.	32
4-3 Matériaux électroniques.	35

	<u>Pages</u>
4-4 Température régulée des faces frontales chaudes d'électrodes M. H. D.	38
4-4-1 Echanges thermiques	39
4-4-2 Etude des solutions initiales retenues	44
4-5 Phénomènes de corrosion chimique dus à la migration de la semence alcaline dans les oxydes réfractaires des électrodes et des isolants.	52
4-5-1 Analyse micrographique	53
4-5-2 Analyse cristallographique	54
5 - TRAVAUX CONCERNANT LA PHYSICO-CHIMIE ET LA TECHNOLOGIE DES PAROIS ISOLANTES.	56
5-1 Travaux divers	56
5-2 Nos travaux	58
6 - EVOLUTION DE NOS IDEES ET RECHERCHES CONCERNANT LES MATERIAUX PROPREMENT DITS	60
6-1 Emploi de ZrO_2/CaO	61
6-2 Emploi de $LaCrO_3$	62
6-3 Emploi de stratifiés	62
6-4 Zircones à conduction électronique	63
6-5 Emploi de conducteurs résistant à la corrosion	64
7 - EVOLUTION DE NOS TECHNIQUES DANS LA CONCEPTION DES MONTAGES DE MURS ISOLANTS, DE PAROIS D'ELECTRODES ET DE TUYERES COMPLETES.	65
7-1 Recherches sur les relais de courant	66
7-2 Relais de courant et jonctions froides	67
7-3 Refroidissement latéral des électrodes	68
7-4 Parois d'électrodes et parois d'isolants à géométries identiques.	68
7-4-1 Similitude de température	68
7-4-2 Isolation entre éléments	68

	<u>Pages</u>
7-4-3 Migration de semence	68
7-4-4 Dilatations des faces chaudes	68
7-4-5 Construction mécanique	69
8- ESSAIS DE MATERIAUX ET DE STRUCTURES DANS UNE TUYERE EXPERIMENTALES DE 200 KW	69
8-1 Description de la tuyère	69
8-2 Conditions expérimentales	70
8-3 Moyens de mesures des températures et bilans thermiques	71
8-4 Résultat des essais et des mesures	72
8-4-1 Electrodes	72
8-4-2 Isolants	73
8-4-3 Mesures des flux thermiques.	73
9 - ESSAIS DE MATERIAUX ET STRUCTURES SUR LE BANC DE 8 KW DES RENARDIERES (EDF)	74
9-1 Réalisation des électrodes	75
9-2 Banc d'essai	75
9-3 Les différentes solutions	76
9-3-1 Zircone accrochée à un substrat de graphite	77
9-3-1-1 Matériau-structure	77
9-3-1-2 Essai	77
9-3-2 Zircone associée à de l'oxyde de chrome	78
9-3-2-1 Matériau-structure	78
9-3-2-2 Essai	78
9-3-3 Zircone stabilisée insérée dans un boîtier métallique refroidi	79
9-3-4 Ciment mixte Zircone-chromite de lanthane	80
9-3-5 Electrode à pavés céramiques bridés	81
9-3-6 Electrodes à pavés : $\text{La CrO}_3 + \text{ZrO}_2 / \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Cr}$	83
9-3-7 Electrodes à pavés : $\text{ZrO}_2 / \text{CeO}_2$	85

10 - NOUVELLES PERSPECTIVES POUR PAROIS ISOLANTES ET ELECTRODES DE TUYERES M. H. D.	87
10-1 Tuyères à bridages souples de pavés	87
10-2 Tuyères à espaceurs isolés par courants gazeux et à bridage compensé	90
11 - CONCLUSIONS	92
A - LISTE DES SYMBOLES	95 - 96
B - ILLUSTRATIONS	97 - 133
C - BIBLIOGRAPHIE	134 - 141
D - LISTE DES ILLUSTRATIONS	142 - 145

REMERCIEMENTS

Au début de cet ouvrage, il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma reconnaissance :

- à M. FRANÇON, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, pour la bienveillance avec laquelle il m'a encouragé à entreprendre cette étude.
- à M. Jean DEBIESSE, Directeur du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, qui ne m'a pas ménagé son appui.
- à M. G. CIZERON, Maître de conférences à la Faculté des Sciences d'Orsay, pour ses précieux conseils et l'examen de mon manuscrit.
- à M. P. DEBRAINE, Chef des Services Scientifiques du CEN. Saclay, pour l'intérêt amical qu'il m'a manifesté.
- à M. M. FOEX, Directeur du Laboratoire des Ultra-Réfractaires du C. N. R. S., dont la coopération constante a été la meilleure garantie de l'avancement de ce travail.

Je tiens également à remercier vivement tous ceux qui m'ont aidé à parvenir au terme de cette étude :

- M. H. BAISSAS, ancien Directeur au C. E. A., qui m'y a vivement engagé
- Mme. A. WINTER, Directeur du Laboratoire des Verres du C. N. R. S., qui a guidé avec amitié mes premiers essais.
- Mme. A. M. ANTHONY, Directeur-Adjoint du laboratoire des échanges thermiques du C. N. R. S., pour sa très efficace collaboration.

- M. le Professeur BRZOZOWSKI, Chef du laboratoire de Physique des Plasmas à l'I. B. J. (Pologne), pour d'utiles échanges de vues.
- M. S. D. WINTER, Conseiller du Directeur du CEN. Saclay, qui m'a donné les moyens d'accomplir ce travail .
- M. P. RICATEAU, Chef de la section M. H. D. du C. E. A., qui m'a prodigué de précieux conseils.
- M. R. WANG, Ingénieur à la Société HEURTEY, ancien stagiaire du C. E. A. , pour les calculs qu'il a conduit avec une amicale compétence.
- M. J. FABRE de la Direction des Etudes et Recherches de l'EDF, pour m'avoir donné d'importantes possibilités d'essais.
- M. B. SALE , Directeur à l'I. F. P., pour m'avoir permis de travailler sur ses installations.
- M. A. de MONTARDY, Ingénieur aux Renardières (EDF), pour son précieux concours durant les essais de tuyères.
- M. R. DEVIME, Ingénieur à l'I. F. P., pour avoir dirigé avec compétence mes essais sur banc M. H. D.
- M. R. PORTE, Ingénieur à la Section M. H. D. du C. E. A pour m'avoir aidé à valoriser expérimentalement mes premières électrodes.
- MM. H. BLATTMANN et A. BRIGANT du Bureau d'Etudes S. P. A., de Saclay pour leur constante et utile collaboration.
- MM. R. PARROT, P. DUMONT, J. CARBONNELLE et J. WODKOWSKI, dont l'étroite collaboration technique a constitué pour moi une aide indispensable
- Mme. YEROUCHALMI, mon épouse, pour son aide précieuse de mise en ordre de mon travail, de compilation de références, d'illustrations et de mise en page.

- Enfin, Mesdames LELIEVRE, ANASTASIO et RAVERDY, qui sont intervenues avec compétence et gentillesse pour la frappe de mon manuscrit.
-

Etudes de matériaux et de structures destinés à équiper des tuyères de conversion magnétohydrodynamique de l'énergie thermique des gaz de combustion en énergie électrique.

1 - PREAMBULE. -

Les études de matériaux et de structures ou de systèmes à haute température, destinés à équiper des tuyères de conversion magnétohydrodynamique, d'énergie thermique en énergie électrique, concernent les conditions de fonctionnement physiques, chimiques et mécaniques de cette forme de transformation directe de l'énergie calorifique.

La conversion d'énergie par magnétohydrodynamique (en abrégé : M. H. D.) revêt des aspects différents ; et pour chacun d'eux apparaissent plusieurs voies de recherche. Il a paru utile de les exposer brièvement dans les généralités qui vont suivre cette entrée en matière.

Les études faisant l'objet du présent travail on dû, eu égard au grand nombre de directions suivies par la conversion par M. H. D., être limitées aux tuyères de conversion parcourues par des gaz de combustion à température élevée.

Ces tuyères constituent le générateur M. H. D. ; et, entre diverses solutions notre choix dès le début de ce travail s'est porté sur des parois à température régulée.

Mais avant d'en décrire les étapes et les résultats obtenus il convient de rappeler : le principe de la conversion M. H. D. dans les gaz, les conditions de fonctionnement des générateurs M. H. D. et les principaux travaux effectués dans ce domaine par d'autres auteurs.

2 - GENERALITES SUR LA CONVERSION D'ENERGIE THERMIQUE EN ENERGIE ELECTRIQUE DANS LES GAZ / 1 / . -

Depuis le milieu du siècle dernier on sait pratiquement créer de l'énergie électrique à partir d'un conducteur d'électricité en déplacement dans un champ magnétique. L'histoire déjà longue des machines tournantes a donné à ces convertisseurs d'énergie une forme très élaborée par un agencement minutieux de cuivre, de tôles ferromagnétiques et d'isolants de qualité de plus en plus remarquable. Or les lois de l'électromagnétisme qui sont en cause ne concernent pas spécialement les interactions entre champ et conducteurs solides mais, d'une manière bien plus générale, celles d'un champ et d'un courant lequel peut prendre naissance tout aussi bien dans un liquide ou dans un gaz conducteur. Ce fait n'était pas ignoré de Faraday mais l'application aux fluides des lois de l'électromagnétisme ne s'est néanmoins développée que bien plus tard pour constituer une branche de la science assez mal dénommée magnétohydrodynamique. La raison de ce retard est de nature différente pour les liquides et pour les gaz. Etant donné l'objet de ce travail axé sur les hautes températures on laissera de côté l'usage des métaux liquides comme agents de conversion car leur température d'emploi n'exige pas une réfractarité exceptionnelle.

En ce qui concerne les gaz, le retard doit être attribué à leur très faible conductivité électrique dans les conditions courantes de température et de pression. En fait, seules les conditions de très basses pressions, exploitées dans les tubes à décharge sur des gaz ou vapeurs la plupart du temps monoatomiques, ou de très hautes températures, présentes dans les arcs électriques, confèrent aux gaz les plus

courants le caractère de conducteur électrique sans que cette conductivité approche pour autant celle que l'on rencontre dans les métaux. Ces conditions extrêmes, acceptables pour beaucoup d'applications, ne sont pas admissibles pour convertir l'énergie thermique des sources naturelles. En effet, ces sources n'atteignent en aucun cas $3\,000^{\circ}\text{C}$ et l'usage de basses pressions excluerait pratiquement tout échangeur de chaleur dans l'installation.

Limité en température par un plafond en fait nettement inférieur étant donné la cherté croissante des sources avec la température et tenu dans la pratique à un niveau supérieur à la pression atmosphérique on a imaginé de favoriser l'ionisation des gaz par addition de vapeur de métaux alcalins, césium ou potassium, dont l'électron périphérique est faiblement lié au reste de l'atome. Fort heureusement sa teneur n'a nullement besoin d'être élevée, on montre au contraire que la conductivité passe par un maximum entre 1 % et 1 %₀ de concentration moléculaire. L'ionisation se produit spontanément par le jeu d'un équilibre réversible ionisation-recombinaison en suivant une loi du type des lois d'action de masse, la loi de Saha. De tels mélanges acquièrent à partir de $2\,000^{\circ}\text{C}$ et à pression normale une conductivité de 1 à 100 mho/m comparable à celle des électrolytes.

Deux applications de la conversion M.H. D. sont envisagées dans les gaz chacune représentant du point de vue de son application pratique un caractère bien différent. Ce sont la conversion en cycle ouvert et la conversion en cycle fermé. Dans la première la source d'énergie est nécessairement fossile et le gaz de combustion joue le rôle de fluide conducteur, dans la deuxième un gaz caloporteur spécialement choisi pour ses propriétés conductrices exécute un cycle thermique fermé en échangeant de la chaleur avec les sources chaude et froide, la source chaude pouvant être fossile ou nucléaire.

2-1 Conversion dans les gaz de combustion

La conversion en cycle ouvert entend substituer aux centrales à vapeur traditionnelles une unité à combustible fossile où la température de combustion, toujours très supérieure à la température de surchauffe de la vapeur, est exploitée pour une amélioration du rendement du cycle.

Les gaz de combustion mêmeensemencés n'acquièrent une conductivité utilisable que vers $2\,000^{\circ}\text{C}$, il en résulte que la tranche d'enthalpie convertible par M. H. D. sera proportionnellement d'autant plus grande que la température de combustion sera élevée. L'enthalpie des gaz de sortie du convertisseur M. H. D. restera très importante, on l'utilisera en premier lieu pour échauffer l'air d'alimentation de façon à élever la température de combustion, en deuxième lieu pour alimenter un étage vapeur toujours associé en cycle ouvert à l'étage M. H. D. L'injection de semence se fera au niveau du brûleur par un sel de potassium, qui se dissociera dans la flamme. Il sera récupérable sous forme condensée à l'état de carbonate ou de sulfate dans les régions aval à basse température. En définitive l'unité de conversion en cycle ouvert se présentera schématiquement ainsi que l'indique le diagramme fonctionnel de la figure (1). On y reconnaît en plus des organes ci-dessus mentionnés, le compresseur apportant les 3 à 6 bars de pression absolue assurant la circulation du gaz à travers la tuyère et l'électro-aimant qui sera très probablement supraconducteur.

Les trois problèmes clés actuellement au premier plan de la recherche sont d'ordre technique, ce sont les questions de construction de la tuyère, de construction du réchauffeur d'air et de récupération de la semence.

La tuyère doit opérer dans les conditions les plus favorables à la conversion d'énergie, elles se résument en une formule exprimant la puissance électrique disponible par unité de volume de puissance spécifique :

$$W = \text{constante} \times \sigma v^2 B^2$$

Expression où σ est la conductivité, v la vitesse et B l'induction magnétique. La conductivité exige, nous l'avons vu, un gazensemencé d'aussi haute température que possible. Pour un mélange combustible donné cette température varie en sens inverse de la vitesse puisqu'il y a transfert d'énergie sous forme cinétique, on conçoit qu'un compromis doive être trouvé entre vitesse et température. Idéalement la vitesse devrait être nettement supersonique mais la région subsonique voisine de la vitesse du son n'est pas franchement défavorable et la plupart des expérimentateurs opèrent à Mach 0,7 ou 0,8 soit 700 à 800 m/s où l'écoulement est plus aisément maîtrisé. La température de combustion ne doit pas être inférieure à 2 400°C ; la suroxygénation du comburant un moment admise, semble maintenant proscrite ou tout au moins très limitée par les impératifs économiques. Sans addition d'oxygène l'air doit être porté par préchauffage à environ 1 300° C. Dans la tuyère la température d'arrêt dont on peut admettre qu'elle conditionne les échanges pariétaux évolue de 2 400° C à 2 000°C. Enfin, le champ magnétique sera aussi haut que possible et dépendra de ce fait de la situation technique des supraconducteurs lors de la construction de la centrale. Dans l'optique actuelle des champs de 4 tesla sont réalisables, des champs de 5 ou 6 tesla apparaissent comme concevables. A ces niveaux apparaît dans le gaz un effet Hall accusé de nature à modifier la répartition du champ électrique dans la tuyère. On en tient compte en adoptant un mode de liaison particulier entre électrodes dit configuration de Montardy mais on doit en outre être très attentif aux effets de la différence de potentiel développée entre électrodes adjacentes d'une même paroi par ce phénomène. En effet, la rotation de Hall du champ électrique instaure suivant la direction de l'écoulement une composante de l'ordre de une à deux fois le champ induit B soit 3 000 ou 4 000 volts par mètre. Le long de l'isolant séparant deux électrodes la contrainte électrique dépasse même largement ces

valeurs du fait de la non uniformité structurale de la paroi tantôt isolante, tantôt conductrice. Le choix du matériau et de la structure de ces séparateurs en vue d'éviter des fuites de courant par le réfractaire ou même par la couche de gaz voisine est une condition essentielle du bon fonctionnement.

L'écart de température entre gaz et paroi atteindra 400° à 800° dans le cas de revêtement céramique et au minimum $1\ 200^{\circ}$ avec paroi métallique. Les calories cédées par échange comptent dans le rendement de la centrale : elles doivent être recueillies au niveau de température le plus haut possible par une circulation de fluide très intimement liée à la paroi et transférées ensuite soit à l'air d'alimentation soit à l'étage vapeur. Quelque peu négligée jusqu'à présent car ne se posant d'une manière réaliste à échelle réduite, cette question n'est pas moins importante.

L'échangeur de chaleur opère entre gaz recueilli en sortie de tuyère, c'est-à-dire ensemencé et à pression voisine de l'atmosphère, et l'air d'alimentation comprimé entre 3 et 6 bars. Il convient d'échauffer cet air à environ $1\ 300^{\circ}\text{C}$. L'échangeur à parois métalliques est exclu sauf pour un préchauffage partiel. L'échangeur céramique direct supporterait difficilement l'écart de pression à moins de trouver une solution satisfaisante aux vannes à haute température. Il reste diverses solutions par accumulation dans des lits fixes ou mobiles dont certains seront décrits ailleurs. D'autres voies qu'il n'est pas possible d'examiner ici visent à éluder ces difficultés en modifiant profondément le diagramme fonctionnel de la centrale.

La semence entre dans le brûleur sous forme de sel de potassium ou éventuellement de césium ainsi que l'a proposé en 1964 la Société Westinghouse. Dans les régions aval à basse température l'élément alcalin se recombine en carbonate ou en sulfate suivant la

teneur en soufre du combustible. On reconnaît que ce sel doit être récupéré pour recyclage dans la proportion de 99% pour des raisons strictement économiques. La majeure partie sera retirée par décantation mais on admet généralement la nécessité d'un tri supplémentaire par dépoussiéreur électrostatique.

2-2 Conversion par les gaz en cycle fermé

Les gaz de combustion chimiquement complexes sont une donnée du cycle ouvert, rien de tel n'existe a priori pour le cycle fermé. A pression et température identiques le simple fait de choisir librement le gaz de conversion permettrait sans aucun doute d'améliorer considérablement la conductivité et, partant, donnerait au cycle fermé une position privilégiée. Toutefois l'énergie n'est plus libérée au sein du gaz mais provient d'un échange avec la source chaude qui ne peut pas se concevoir à une température aussi élevée que celle qui a été considérée pour le cycle à combustion. L'avantage tenant au libre choix du gaz sera donc, en partie tout au moins, absorbée par les nouvelles limitations imposées par la source.

Des considérations physiques font adopter comme fluide de conversion un gaz rare, argon ou hélium,ensemencé de césium ou de potassium dans une proportion très faible que l'on peut fixer à 10^{-3} en moyenne. Le fluide suit un cycle à gaz comprenant après une phase de compression un échange avec la source chaude, soit dans le coeur d'un réacteur, soit dans un échangeur s'il y a boucle secondaire, soit aussi dans un échangeur si l'énergie provient d'une combustion. Au delà le gaz estensemencé par injection de métal alcalin généralement pur, puis traverse la tuyère de conversion. La fermeture du cycle peut se faire grosso modo de deux façons : soit par échange dans une chaudière faisant office pour le M. H. D. de source froide et un étage vapeur lui est alors associé (Figure 2a), soit par un échange de chaleur avec le gaz de sortie du compresseur suivi d'un autre échange avec une source froide à basse température

(Figure 2b). La semence alcaline doit être récupérée avant recompression.

Les sources de chaleur alimentant une boucle fermée sont plus discutées que celles à combustibles fossiles du cycle ouvert. Elles méritent d'être citées / 2 / : un gaz rare (argon ou hélium) sous pression de 10 à 30 bars, porté à une température élevée (1600° à 1900° C),ensemencé par du césium devra, à une vitesse élevée, circuler dans la tuyère de conversion.

Le chauffage à haute température du gaz peut être prévu dans un avenir plus ou moins lointain, comme étant effectué dans un réacteur nucléaire dans le coeur duquel il agit comme agent refroidissant.

On disposait en novembre 1966 de quelques caractéristiques sur les réacteurs en service (dans plusieurs pays) que l'on peut associer dans le tableau suivant :

REACTEUR	puissance thermique MW	fluide de refroidis- sment	températu- re de sortie (°C)	pression (bars)	en service
Calder A et B (G. B)..	360	CO ₂	330	6,9	1956/58
AGR Windscale (G. B)	100	CO ₂	575	19	1962
EGCR (U. S. A.).....	85	He	566	9,3	1963
Dragon Euratom.....	20	He	750	19,3	1965
HTGR (U. S. A.) (Peach Button).....	115	He	750	23,8	1965
AVR (Jülich) (RFA)..	9	He	850	10,5	1965
Uhtrex (U. S. A.).....	3	He	1 300	34,5	1967
Nerva NRA ₃	1 100	He	2 000	42,7	1965

Ce qui permet de prévoir dans un avenir pas trop éloigné l'emploi de leurs fluides de refroidissement comme véhicules thermiques en même temps que gaz pour tuyères M. H. D. Il reste, bien entendu, à résoudre les problèmes technologiques importants posés par les pressions élevées auxquelles ces gaz doivent être utilisés.

En attendant, et sur le plan expérimental, les sources thermiques sont simulées par des moyens de chauffage de remplacement.

Les premières s'imposant à l'esprit des expérimentateurs sont constituées par des éléments chauffés directement ou indirectement par effet Joule. Les gaz balayant ces éléments et se réchauffant atteignent les températures requises. Des masses thermiques en graphite sont utilisées pour élever la température de gaz rares utilisés pour des installations de laboratoire d'étude de conversion par M. H. D. au M. I. T. aux Etats-Unis et à l'I. R. D. en Grande-Bretagne. Des nids d'abeilles formés de tungstène traversés par un courant électrique sont employés aux mêmes fins par le C. E. A. en France, la G. M. (Allison) aux Etats-Unis et le Kern Institut (Jülich) en Allemagne Fédérale. Par chauffage indirect d'éléments chauffants en SiC, des masses de billes d'alumine cèdent aux gaz les traversant les calories accumulées et sont en service à l'U. K. A. E. C. en Grande-Bretagne ainsi qu'à Frascati en Italie.

Si l'on fait abstraction des éléments de pollution (néfastes dans la tuyère de conversion) introduits par le graphite, la limitation extrême à 1 600°C du chauffage par baguettes en SiC et de la fragilisation due à la cristallisation à haute température d'un alvéolage en tungstène ou autres métaux réfractaires, de telles sources de chaleur n'ont guère la possibilité d'atteindre des puissances thermiques importantes qui sont celles des centrales industrielles. Seul le

réacteur nucléaire à haute température semble être la source d'énergie thermique souhaitée. Cependant, on resterait dans le domaine des réalités en imaginant un échangeur thermique de puissance élevée, alimenté en chaleur par des combustibles fossiles conventionnels, cédant à travers cet appareil leur énergie calorifique à des gaz ultérieurementensemencés. Un tel échangeur source de chaleur, remplacerait en puissance le réacteur nucléaire jusqu'à ce qu'il soit possible à ce dernier de chauffer des gaz rares aux températures requises.

S'il s'avérait qu'un tel échangeur-source thermique avait un rendement et un fonctionnement satisfaisant, une existence parallèle avec celle du réacteur à haute température serait une séduisante possibilité à envisager.

La conversion par M. H. D. en cycle fermé couvre une gamme de températures telle qu'une source thermique puissante est souhaitable dans de très brefs délais.

Rappelons que la conversion M. H. D. tire son intérêt de deux considérations : elle rend possible l'utilisation de gaz à haute température et elle en tire avantage par un rendement élevé. Toute autre considération mise à part il importe donc que la température des gaz au contact de la source chaude soit suffisamment élevée pour une réelle amélioration du rendement final. Tout calcul fait, la limite de température où le rendement d'une installation mixte M. H. D. /vapeur dépasse celui de l'installation vapeur simple se situe à 1 300°C. Le gain devient réellement substantiel à partir de 1 600°C. C'est dire que la source chaude pose en cycle fermé un problème particulièrement délicat. Il existe en outre une opposition marquée en matière de pression entre les conditions souhaitables dans le convertisseur M. H. D. proprement dit et celles qui favoriseraient l'échange de chaleur dans la source chaude. A titre d'exemple les réacteurs nucléaires à haute température sont refroidis à l'hélium à une pression de 30 à 40 bars

résultant d'un compromis entre l'efficacité d'échange et les frais d'investissement liés aux hautes pressions. D'un autre côté on estime que les tuyères de conversion travaillant à l'hélium au dessous d'une dizaine de bars seront le siège d'une ionisation élevée entretenue par le champ électrique propre de l'appareil qui permettrait précisément d'avoir une excellente conductivité malgré l'insuffisance de température. Ce fonctionnement particulier est dénommé conversion hors d'équilibre.

Tout comme dans la conversion à cycle ouvert il existe bien entendu les problèmes de construction de la tuyère et de cycle de la semence mais posés d'une manière sensiblement différente. L'action corrosive du fluide tient uniquement à la présence de césium ou de potassium, à l'état métallique dans une concentration moléculaire relativement basse et en tout cas inférieure à 1 %. Il n'y a donc condensation de la semence qu'en dessous de la température de vapeur saturante c'est-à-dire au dessous de 350°C environ, ainsi les parois peuvent être maintenues à température modérée sauf peut être les électrodes pour des raisons d'émissivité électronique. D'autre part, la séparation du césium ne surviendra que dans l'échangeur aval situé dans la région de plus basse température et pourra être effectuée sans souci de déperdition de calories.

3 - LE PROBLEME DES MATERIAUX ET DES STRUCTURES DANS LES TUYERES DE CONVERSION M. H. D. DANS LES GAZ . -

Tout en ayant limité notre travail aux générateurs-tuyères M. H. D. convertissant la chaleur des gaz de combustion ensemencés par un sel alcalin, en énergie électrique, il a semblé utile d'exposer les travaux entrepris par d'autres auteurs aussi bien dans les tuyères à gaz de combustion que dans celles parcourues par un gaz neutre chaud. D'une part, l'intérêt d'une comparaison avec notre propre travail est nécessaire ; et, par ailleurs, les difficultés (source de

chaleur et technologie) apparaissant dans la conversion M. H. D. en cycle fermé situent mieux notre choix.

Les conditions de fonctionnement des générateurs M. H. D. dans les gaz sont telles que, dès qu'il s'agit de réaliser des modèles de laboratoire devant opérer quelques heures pour permettre l'étude et l'expérimentation de phénomènes de physique, on aborde brutalement le problème de tenue des matériaux et des structures des parois constituant la tuyère.

Il apparait même que, toutes proportions gardées, les difficultés rencontrées sont du même ordre de grandeur que celles à surmonter dans la conception des générateurs de centrales thermiques M. H. D. d'une durée moyenne de quelques milliers d'heures.

3-1 Les matériaux et structures de parois dans le générateur-tuyère M. H. D. en cycle ouvert

C'est dans le mode de conversion en cycle ouvert qu'ont été concentrés le plus d'efforts et de moyens par les auteurs de différents pays, et plus particulièrement, aux Etats-Unis et en U. R. S. S. Des résultats positifs, des durées prometteuses, (plus de 500 heures sans usure sensible des parois de la tuyère) ont été obtenus aussi bien par la Société AVCO (USA) que par l'Institut des Hautes Températures de Moscou (URSS). Des unités expérimentales de 500 KW, de 1, 3, 4, 8 et jusqu'à 20 MW thermiques ont été réalisées avec obtention de résultats positifs. Avant d'en donner une brève description en tant que prélude comparatif à nos propres travaux, examinons dans quelles conditions les parois de tuyères en cycle ouvert doivent opérer.

3-1-1 Conditions opératoires auxquelles sont assujetties les parois isolantes.

Il y a d'abord les conditions générales, c'est-à-dire que,

des gaz de combustion oxydants circulant à 500-800 m/sec. et à 2700-2800°K, sontensemencés à 0,8-1 % en mole par un sel de métal alcalin, et balayent à travers une couche limite les parois de la tuyère. Ces parois doivent en conséquence résister :

d'une part,

aux températures élevées, donc être refroidies ou très réfractaires ; et en ce second cas, elles n'auront qu'une tension de vapeur négligeable, et un taux de dissociation de même ordre,

d'autre part,

à la corrosion chimique et électrochimique,

ensuite ,

à l'ablation et à l'érosion dues aux gaz et particules réfractaires circulant à de grandes vitesses,

également,

aux effets des chocs thermiques, des gradients importants de températures et des contraintes thermo-mécaniques.

et enfin,

à la migration de la semence alcaline et à ses effets destructeurs dans la masse des matériaux, en raison de sa liquéfaction dans les parties à température inférieure à son point de rosée.

A ces conditions générales viennent se superposer des conditions particulières requises d'abord par les parois électriquement isolantes du générateur M.H.D. , c'est-à-dire celles qui sont adossées aux deux pôles de l'aimant, ensuite par celles qui constituent les électrodes.

Les parois devant être isolantes à haute température (2700°K) doivent l'être par rapport aux gaz de combustion chauds etensemencés dont la conductivité électrique σ est de l'ordre de 20 à 50 mhos/m, selon leur vitesse et la valeur du champ magnétique. Ces parois ne devraient donc pas dépasser en face frontale exposée aux gaz chauds une conductivité supérieure à 1 mho/m. Elles seront aussi conçues de telle manière que la semence alcaline n'y migre pas à l'état liquide en devenant le siège de courants de fuite abaissant notablement la tension engendrée. Ce phénomène s'observe dans le temps, et l'éviter consiste à étudier des structures l'empêchant de se manifester durant des milliers d'heures de fonctionnement en continu de la tuyère.

3-1-2 Conditions de fonctionnement qui régissent les électrodes.

Quant aux éléments conducteurs des parois-électrodes leur conductivité électrique, devant être supérieure à celle des gaz ensemencés chauds, ne saurait être valablement inférieure à $\sigma = 50$ à 100 mhos/m. Cette valeur concerne la partie exposée aux gaz chauds ; aussi faudra-t-il que la structure interne plus froide des éléments-électrodes conserve au moins la même valeur, le courant engendré devant être distribué dans des circuits de charges.

Dans une telle distribution, qu'elle soit en tuyère de Faraday ou de Hall, les éléments-électrodes devant être isolés électriquement entre eux, les mêmes conditions que pour les parois isolantes s'appliquent aux espaces isolants qui les segmentent. De plus, ces éléments traversés par un courant continu seront constitués de matériaux ne devenant pas le siège de phénomènes d'électrolyse destructeurs.

Enfin, ces matériaux seront sélectionnés de manière à posséder une bonne émissivité thermo-ionique nécessaire à l'obtention de densités de courant élevées sans dégradation des faces frontales exposées aux gaz chauds par formation de taches cathodiques.

3-2 Les matériaux et structures de parois dans le générateur-tuyère M. H. D. en cycle fermé .

Les réalisations de tuyères en cycle fermé ont gardé le caractère de montages de laboratoire tout en mettant en oeuvre des moyens relativement importants. En effet, les précautions d'étanchéité interne des tuyères par rapport au milieu ambiant sont telles que l'infrastructure d'une tuyère à rafales de 1 MW de puissance thermique en fait un engin complexe avec les arrivées et départs de conducteurs, de sondes et de thermocouples de mesures qui n'ont accès à l'intérieur de la tuyère que par des passages étanches. De plus, tout un système de joints également étanches doit compléter, le montage et assurer que les dilatations différentielles s'effectuent sans entrées d'air dans la tuyère.

Ces impératifs, assurément, enlèvent toute souplesse de conception aux structures, et l'on y doit sacrifier des solutions fonctionnelles à une rigoureuse étanchéité. D'autre part la diffusion des gaz neutres chauds (hélium ou argon) porteurs de vapeurs de césium dans les matériaux céramiques ou métalliques réfractaires est un phénomène complexe encore fort mal connu.

Toutes les astreintes énumérées pour les parois d'un générateur-tuyère en cycle ouvert restant les mêmes, en cycle fermé, hormis la résistance à l'oxydation, il en résulte que les conditions additionnelles venant d'être citées renvoient à une époque bien plus lointaine la solution de conversion M. H. D. en boucle fermée.

Cette recherche n'a d'ailleurs pas été abordée dans notre travail actuel.

3-3 Températures des parois frontales de la tuyère face au courant gazeux chaud etensemencé d'un sel alcalin :

En cycle ouvert comme en boucle fermée, les parties dorsales des parois sont soit adossées aux pôles de l'aimant (parois isolantes), soit entourées d'air ambiant (électrodes). Dans les deux cas les adossements doivent être froids (aimant ordinaire, ou mieux, supraconducteur et amenées de courant ou d'appareils de mesure) ou tout au moins refroidis.

Pour les faces frontales, deux cas extrêmes se présentent dans les structures de tuyères : les parois refroidies ($350-400^{\circ}\text{K}$) et les parois chaudes (températures voisines des gaz chauds).

L'existence d'une couche limite froide crée, dans le cas du contact gaz chaud-électrode une chute de tension pouvant atteindre quelques centaines de volts, importante pour les petites tuyères expérimentales mais négligeable dans une centrale thermique M. H. D. où les tensions de génération atteindraient quelques milliers de volts.

En première analyse une tuyère formée de parois froides, généralement métalliques, semble éliminer la plupart des problèmes de fusion de corrosion, d'érosion et d'incompatibilités entre matériaux qu'entraîne l'emploi de parois fonctionnant à température élevée. Des structures simples semblent réalisables pour de longues durées d'utilisation.

En réalité, nul n'a encore prouvé que pendant des centaines d'heures des parois métalliques segmentées garderaient leurs propriétés d'isolation électrique ou de structure. Les joints de

de segmentation en céramique ne doivent pas comporter la moindre fissure, ni être poreux, sous peine de s'imbiber progressivement de semence liquéfiée et devenir conducteurs. L'emploi de champs magnétiques intenses préconisés par l'AVCO est une compensation coûteuse qui ne doit servir qu'en accroissement de rendement et, l'utilisation de l'eau réchauffée dans une chaudière en aval n'empêche pas la dégradation de l'énergie thermique due au refroidissement total des parois.

L'emploi de faces frontales chaudes permet de diminuer considérablement les effets cités dans le cas d'une couche limite froide ainsi que les pertes thermiques. En revanche, les problèmes de corrosion et de contraintes diverses apparaissent et rendent les solutions plus difficiles et plus complexes. En effet, d'une part aux températures dépassant 2 000°C il ne reste guère de matériaux réfractaires qui tout en résistant à l'oxydation et à la semence alcaline aient une tension de vapeur et un taux de dissociation négligeables ; et, d'autre part, aucun oxyde réfractaire ne possède au dessus de 1 650-1 700°C / 3 / une isolation électrique satisfaisante en tuyère M. H. D. telle que définie en 3-1-1 ($\sigma \sim 1 \text{ mho/m.}$). Ce très important résultat sera expliqué et discuté dans cet exposé. Il conditionne toute la technologie des parois isolantes des tuyères M. H. D en cycle ouvert telles que nous les avons conçues.

Nous allons citer des travaux d'auteurs ayant opéré avec des tuyères à parois froides et ceux de chercheurs employant des parois chaudes pour justifier partiellement nos précédentes remarques et également pour étayer nos doutes.

3-3-1 Générateurs à parois froides.

3-3-1-1 ISOLANTS : Divers auteurs ont construit, essayé et décrit des

parois isolantes métalliques refroidies par une circulation interne d'eau : NOVACK et BROGAN / 4 / décrivent le type de "murs pavés" ou "peg-walls" qui a été conçu à l'Avco Research Laboratory à Everett (USA) et schématisé avec la face exposée aux gaz dans le plan de la figure (3).

La structure de la paroi est formée de pavés métalliques (a) à section carrée ou hexagonale séparés par de minces épaisseurs d'un matériau réfractaire et isolant (b). Les pavés sont refroidis par une circulation d'eau (c).

Le pas d entre pavés est déterminé par la valeur du champ électrique local E et la tension d'arc V_0 qui dépend du gaz de combustion et des éléments métalliques employés. On doit avoir :

$$V < V_0 \quad \text{et} \quad V = Ed$$

Les auteurs de l'AVCO estiment que ce mur composite formé de matériaux communs (cuivre et réfractaires du commerce) a les avantages d'une bonne isolation électrique et d'une grande résistance aux contraintes thermiques. Selon eux les pertes thermiques dues au refroidissement dorsal des pavés peut être compensé par l'emploi de champs magnétiques intenses ainsi que par l'utilisation de l'eau de refroidissement pour alimenter les chaudières de la centrale thermique en aval. Enfin, NOVACK et BROGAN assurent pour ces murs pavés des durées expérimentales de plus de 100 heures dans une tuyère M. H. D. , sous une pression de 7 bars absolus et sans apparition de traces de détérioration.

HEURTIN et de MONTARDY / 5 / font état de parois isolantes métalliques constituées soit : par un boîtier en cuivre

intérieurement refroidi, recouvert d'une mince couche d'acier inoxydable sur laquelle est déposée par projection à la torche à plasma une pellicule d'alumine, soit par des murs pavés métalliques du type "peg-walls" d'AVCO, cités. Les essais de durée satisfaisants ne dépassent pas quelques heures, soit par érosion de l'alumine pour le premier type de parois soit par perte d'isolation électrique dans la mince épaisseur du réfractaire séparant les "peg-walls".

La Central Electricity Generating Board, d'Angleterre, s'est arrêtée à une variante du système de parois en cuivre dans laquelle des tubes repliés en rectangle et disposés selon les équipotentielles constituent les parois de la veine (figure 4). Ces tubes sont parcourus par un courant d'eau de refroidissement interne et sont séparés par un ciment réfractaire, formant scellement étanche par rapport au milieu extérieur. Les tubes de cette tuyère de Hall ou de Montardy constituent des électrodes froides alors que les parois isolantes sont formées par le ciment réfractaire espaceur.

3-3-1-2

ELECTRODES : En ce qui concerne les électrodes froides : HEURTIN et de MONTARDY /5/ ont concentré leurs efforts sur des tuyères à électrodes métalliques avec les parois isolantes décrites plus haut. Ces électrodes ont une face frontale en cuivre, en alliage de cuivre-nickel ou en acier inoxydable, qui forme un couvercle soudé sur un boîtier en cuivre refroidi par une circulation interne d'eau. Les auteurs en ont étudié, successivement, les caractéristiques $V(I)$, la répartition du courant sur les électrodes, l'influence de la nature du matériau

et de la température d'électrode. Les essais de durée ne dépassent pas 2 heures sans altération gênante et pour des températures de surface de 1 200 à 1 500°K. Ils estiment que les chutes de potentiel sont importantes avec des électrodes froides, qu'elles augmentent avec l'accroissement du champ magnétique ; et, qu'il n'est guère probable d'obtenir les fonctionnements de 10 à 20 000 heures, qui sont ceux d'une centrale de base, avec des électrodes métalliques ayant une température de surface de 1 000° C.

Les taches cathodiques qui se forment sur ces électrodes sont en effet à plus ou moins brève échéance des causes destructrices de la face en contact avec les gaz chauds.

3-3-2 Générateurs à parois chaudes

Nous entendons par le terme "parois chaudes" celles où le matériau faisant face au courant gazeux chaud ne subit pas de refroidissement dorsal influant sur sa température de face chaude. Ce matériau est donc à une température un peu inférieure à celle des gaz en raison de la couche limite et des pertes thermiques habituelles.

3-3-2-1

ISOLANTS : Concernant les parois isolantes notons que :

Parmi les matériaux retenus et essayés on peut essentiellement citer le Sr ZrO_3 en pièces céramiques frittées à partir de granulés élaborés par fusion et la MgO polycristalline à gros grains de périclase obtenue par frittage prolongé à 1 900°C, ou également par fusion (four électrique, solaire ou à plasma).

REKOV, ROMANOV et IVANOV / 6 / ont surtout étudié les bétons réfractaires coulés, magnésiens ou alumineux, tels que le ciment fondu (aluminat de chaux), l'alumine à liant phosphatique, le ciment de magnésie ainsi que le corindon blanc à 99% d' Al_2O_3 . Ils ont rejeté l'emploi d'isolants céramiques frittés à formes complexes comme inadaptables, en raison des effets du choc thermique, aux murs isolants en M.H.D. Ce point de vue mérite d'être révisé car l'adoption de parois composites céramique-métal telles que décrites plus loin réduisent et même annulent, entre autres, les effets destructeurs dus aux chocs thermiques.

D'ailleurs, ces mêmes auteurs se proposent d'associer aux bétons décrits soit un support métallique refroidi, soit des céramiques sous forme de fines inclusions. Il demeure à prouver expérimentalement et en durée de milliers d'heures que l'isolation électrique d'un béton forcément poreux demeure satisfaisante.

NAGHIRO A. et ALII / 7 / ont mis en évidence au cours d'une investigation systématique la bonne résistance à la corrosion de la MgO et de la ThO_2 formées de gros cristaux, alors qu'elle diminue avec la taille de ceux-ci. Ayant noté la même conclusion pour la MgO chez divers auteurs cités, on peut se demander, par ailleurs, si avec la ThO_2 on ne va pas rencontrer des difficultés du côté de l'isolation électrique de cet oxyde qui devient conducteur à haute température (100 mho/m à 2000°C). Mais l'essentiel pour les faces frontales chaudes des parois isolantes demeure leur isolation électrique durant les 10 000 heures que la tuyère M.H.D. est censée fonctionner ; et cela, nous l'avons vu, n'est possible qu'avec certains oxydes

réfractaires (MgO ou Sr ZrO_3) portés au maximum à $1\,650 - 1\,700^\circ\text{C}$ et suffisamment denses pour que la semence alcaline ne migre pas dans les pores de ces matériaux où elle se déposerait en les rendant conducteurs. De plus, les tensions de vapeur et le taux de dissociation des oxydes isolants de l'ordre de 10^{-2} mm Hg aux températures citées, augmentent très rapidement au delà de 1650°C .

L'élaboration d'oxydes réfractaires de densité voisine de la théorique ne présente pas en l'état actuel de la technologie céramique des difficultés. Il s'agit plutôt d'empêcher les fissures dues aux chocs thermiques dans les réfractaires denses. On peut les éviter, d'une part, en les segmentant en pavés de faibles dimensions et, d'autre part, par un bridage métallique

adéquat ; lequel, on va le voir, sera associé au refroidissement partiel de ces pavés nécessité par les échanges thermiques intenses qui existent entre les gaz à haute température sous pression, circulant à grande vitesse, et les parois qu'ils balayent.

D'autres auteurs ont étudié des céramiques isolantes pour des tuyères-générateurs M. H. D. Citons d'abord M. ASQUIEDGE, N. BUISSON et J. MILLET / 8 / qui ont essayé et mesuré la résistivité de bétons et ciments céramiques de diverses espèces et provenances (alumineux, magnésiens et à base de zircone) ainsi que des éléments en céramique frittée qu'ils ont préparés eux-mêmes (alumineux, zirconates, magnésiens et oxyde d'yttrium). Ces matériaux constituent les parois isolantes des tuyères de Faraday ou les espaceurs des tuyères de Hall. L'influence de la pureté, de l'homogénéité et de la non porosité

(densité maximum) des matériaux leurs sont apparues comme déterminantes, d'une part; et par ailleurs, les zirconates, magnésies et oxydes d'yttrium frittés denses comme susceptibles de représenter la solution d'avenir. L'oxyde d' yttrium semble remplir les meilleures conditions.

Ensuite, ANTHONY A. M, et FOEX M / 3 /, figures(5 & 6) ont concentré leur étude sur des zirconates de calcium et de strontium qui indiquent un maximum de résistivité pour les rapports :

$$\frac{\text{ZrO}_2}{\text{CaO}} = 1,00 \quad \text{et} \quad \frac{\text{ZrO}_2}{\text{SrO}} = 1,03$$

et pour des matériaux aussi purs que possibles. Ils concluent à l'impossibilité d'obtenir des résistances électriques élevées au dessus des températures moyennes de 1 500°K. Disons que dans les conditions requises par le fonctionnement satisfaisant de la tuyère M. H. D. la température peut monter jusqu'à 2 000°K ; la résistivité demeurant suffisante.

Enfin, dans une étude faisant partie du présent travail et qui sera exposée plus loin, (YEROUCHALMI D, ANTHONY A. M et FOEX / 9 /)l'influence de la Stoechiométrie sur l'isolation des matériaux est exposée d'après les travaux de KRÖGER / 10/ ;

de plus une série de mesures expérimentales renouvellent les conclusions de l'étude citée / 3 /. Ces mesures font apparaître un maximum de résistivité à 1 700° C (figure 5) pour des rapports molaires déjà donnés plus haut ($\text{ZrO}_2/\text{CaO} = 1,00$ et $\text{ZrO}_2/\text{SrO} = 1,03$). L'effet de stoechiométrie cesse vers 2 000°K et toute isolation électrique dans des céramiques s'avère illusoire comme cela est interprété selon les équations de KRÖGER. Cette température de 2 000°K qui ne saurait être

valablement augmentée sur les parois isolantes, sans qu'elles cessent de l'être va nous conduire aux choix des températures de faces chaudes régulées à 2 000°K et à toute la technologie qui va en découler.

3-3-2-2 ELECTRODES : Abordons maintenant le chapitre très important des électrodes chaudes en tuyère M.H.D. à cycle ouvert.

Avec des gaz de combustion à 2 700°K donc en atmosphère oxydante les matériaux dont seront constituées des électrodes ne peuvent être que des oxydes réfractaires simples, en solution solide ou en mixtes. En effet un examen de l'ensemble des matériaux réfractaires connus résistant à plus de 2 700°K, élimine d'emblée pour la face chaude conductrice tous les métaux, carbures, borures, siliciures, nitrures, sulfures et intermétalliques, car non résistant à l'oxydation.

Il en est de même pour les cermets et la plupart des associations des matériaux cités, et il ne reste donc que la voie des oxydes réfractaires simples ou associés en solutions solides ou en mélanges divers. Il ne demeure d'autre part en ligne pour les oxydes simples que la zircone stabilisée sous forme cubique, par exemple la ZrO_2 / CaO , la hafnie (HfO_2) et la thorine (ThO_2). Cette dernière s'élimine en raison de sa fragilité devant les variations de température et, la hafnie étant un matériau rare (2% dans 100% d'un mélange à l'état naturel de $ZrO_2 + HfO_2$), seule la zircone stabilisée représente le matériau d'électrode possible.

Aussi dès que le choix de différents chercheurs s'est fixé sur les électrodes chaudes ils ont utilisé des zircons stabilisés avec divers oxydes réfractaires (CaO , MgO , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , CeO_2 et autres terres rares) dont les deux plus usités ont été la chaux et l'oxyde d'yttrium. Mais l'emploi

d'une zircone en face chaude fonctionnant autour de 2 500°K (en raison des pertes thermiques diverses, de la couche limite, et de la conversion M. H. D. proprement dite qui, naturellement, absorbe de l'énergie thermique pour la convertir en électricité) pose un certain nombre de problèmes qu'il a fallu résoudre ou qui sont en voie de solution.

Il y a premièrement, la température élevée qui progressivement "grèse" (vitrifie) la face chaude en l'écaillant de proche en proche. En second lieu, toujours à cette température la zircone, quel que soit l'oxyde stabilisant, se déstabilise et se transforme graduellement en zircone noire sub-stœchiométrique, sans cohésion de grains donc en voie de destruction. Il y a enfin, le problème de reprise ou relais de courant dans la région interne de la zircone stabilisée qui se trouve en dessous de 1 100 - 1 200°C, température au niveau de laquelle la zircone ne conduit plus le courant qui serait engendré dans la tuyère : nous allons voir comment d'autres auteurs comme nous-même avons résolu progressivement la question de la jonction du courant dans la zone non conductrice de la zircone. Les diverses solutions, tout en s'apparentant dans le principe, et tout en résolvant ce dernier problème ont chacune fait apparaître des inconvénients différents.

Aussi, allons nous revenir plus loin sur les problèmes cités et posés par la température élevée de la face chaude de la zircone pour examiner les solutions de jonction du courant par différents chercheurs. DUBOIS et PERICART ont conçu pour le banc d'essais de l'E. D. F. aux Renardières / 11 / et expérimenté des électrodes Figure(7 & 8) basées sur un principe que nous avons publié /12 / et / 13 / et que nous

décrivons dans les paragraphes concernant notre propre travail. Des bâtonnets de ZrO_2 / CaO (5 à 7,5 % en poids) de faible section carrée (2 x 2 mm) assemblés en faisceaux de 2 cm² à l'aide d'un métal relais (Hg, Ni, Pd ou acier inoxydable) déposé à la torche à plasma, sont fixés en bloc sur un boîtier en métal refroidi. Conçus pour fonctionner en face chaude à 1 650 ° C (on verra pourquoi quand sera posé le problème et donnée la solution des faces frontales chaudes à température régulée), la reprise du courant s'effectuant par le métal relais à 900 ° C, une durée de fonctionnement de dix heures, en deux reprises de cinq heures, a été obtenue.

L' AVCO CORPORATION (Everett-Mass - U.S.A.) est probablement le pionnier des travaux entrepris sur les électrodes chaudes dont elle n'a révélé les solutions que partiellement en 1968, et plus complètement en 1969 au cours de la visite de leurs laboratoires d'Everett situés près de Boston (USA).

Publiés sous forme de brevets d'inventions aux U.S.A. par LOUIS Jean F. / 14 / BURKHARD Kurt / 15 / leur description s'impose par comparaison à notre propre recherche.

Dans l'électrode de J. LOUIS, figures (9 & 10) / 14 /, un bloc métallique -12- en acier inoxydable à cannelures -13- est fixé sur une pièce -10- en cuivre réfrigéré -11-. Les cannelures -13- sont remplies d'une céramique réfractaire et conductrice -14- en ZrO_2 rendue électroniquement émissive par addition de 6,4 % de CaO .

Les parties métalliques en acier inoxydable -19- du bloc cannelé -12- résistent à l'érosion et sont suffisamment refroidies par la pièce sur laquelle elles sont soudées. La

transmission du courant électrique recueilli par la ZrO_2/CaO -14- se fait aux jonctions -13- céramique-métal des cannelures et de là, depuis les pièces -12- et -10- à la base -15- de l'adossement la pièce où se fera l'amenée du circuit du courant avec l'électrode lui faisant face dans la tuyère et constituée de manière identique. On remarque que ces amenées de courant sont installées dans la zone refroidie de l'électrode ce qui est une première justification du refroidissement, dont d'autres seront donnés plus loin. Cette électrode de LOUIS (AVCO) ne tenait pas encore compte de la dégradation subie par la zircone/chaux à haute température et dans le temps. Plus tard, TENO J., LOUIS J.F. et WESTRAL / 16 / ont amélioré ce type d'électrode en projetant à partir de la source de chaleur à combustibles fossiles, de la zircone/chaux sous forme de poudre fine qui remplace graduellement celle qui s'est dégradée. Cette opération appelée en anglais "replenishment" pourrait se traduire en français par "replâtrage" en continu et semble permettre des durées de fonctionnement à chaud de 500 heures sans usure appréciable. AVCO croit avoir trouvé ainsi la solution de l'électrode de durée illimitée.

L'électrode de K. BURKHARD figures (11, 12, 13 et 14) du brevet) est basée sur d'autres idées. Ces figures du brevet (11/, /12/, /13/, & /14/) représentent successivement : une perspective d'électrode, une section d'un ensemble d'éléments-électrodes tel qu'il serait fixé sur une paroi d'électrodes de tuyère face à la paroi symétrique, une autre section d'un même ensemble mais avec des électrodes modifiées ; et enfin une paire d'électrodes -11- débitant sur un circuit de charge -23-.

Les éléments -11- sont en cuivre refroidi -12- ; les recouvrements -15- sont constitués par des métaux ne s'oxydant pas

Pt, Ir) ou qui en s'oxydant deviennent des oxydes conducteurs réfractaires bien accrochés au substrats métalliques résiduels lequel par l'intermédiaire du cuivre refroidi -11- conduira le courant au circuit de charge. Entre parois d'électrodes se faisant face et débitant dans un circuit de charge l'isolation se fait par des recouvrements en faces chaudes et latéraux -17- de MgO , BN ou d' Al_2O_3 .

Cette solution qui apparait séduisante n'a pas eu le même développement que les idées de LOUIS développées, lesquelles demeurent la solution préconisée par AVCO.

Lors d'entretiens oraux avec REKOV, ROMANOV, et IVANOV de l'Institut des Hautes Températures de Moscou, au cours du symposium de la Conversion d'Energie par M. H. D. (Varsovie -Juillet 1968) et au cours d'un voyage en Russie (fin 1968), une description du type d'électrodes qui semblent les plus en faveur dans les installations M. H. D. importantes de Moscou (U02 ou 2 MW électriques et U025 ou 25 MW électriques) nous a été donnée selon la figure (15).

IVANOV s'est basée sur une étude de GELLER / 17 / sur des frittés de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium et employés comme cylindres-éléments électriquement conducteurs. Les électrodes qu'il a conçues sont donc élaborées dans de la $\text{ZrO}_2 / \text{Y}_2\text{O}_3$ sous forme de cylindres ou de prismes hexagonaux de 25mm de diamètre et de 25mm de hauteur, noyés dans un béton en MgO , alors qu'un relais constitué d'un fil de Pt de 1mm de diamètre arrivant à 5mm de la face chaude de la $\text{ZrO}_2 / \text{Y}_2\text{O}_3$ est plongé au centre de ce dernier fritté. IVANOV a observé une fusion de cette extrémité du platine et seulement sur la pointe terminale de l'électrode constituant l'anode du circuit de charge M. H. D.

La face chaude de la ZrO_2/Y_2O_3 était à 2 250°K et les pointes terminales en Pt à 1 800°K. La valeur du flux thermique q est de $1,5 \times 10^6$ Kcal/m²/h/°C avec un gradient thermique de 100°C par mm d'épaisseur. La tuyère M. H. D. fonctionnait avec une densité de courant de 2,5 Amp/cm². Les soucis d'IVANOV se situent au niveau de la pointe de Pt de l'anode, dans la limitation des densités de courant, et dans les processus d'électrochimie affectant les ZrO_2/Y_2O_3 . Il pense également remplacer ces oxydes conducteurs par des matériaux composites à mélanges graduels.

Il est intéressant de noter les résultats positifs obtenus par ce type d'électrodes dont la géométrie obéissait d'ailleurs à certaines idées directrices.

La surface des parois-électrodes est maintenue à haute température au-dessus de 2 100 à 2 400°K, cette condition étant essentielle pour empêcher la migration de la semence liquéfiée dans les céramiques, et ses conséquences désastreuses, c'est-à-dire : corrosion destructive et courants de fuite. Cette philosophie rejoint celle proclamée par AVCO à la suite du 9^e symposium M. H. D. à Tullahoma -Tennessee (USA) en avril 1968. Cependant, si AVCO, réalimente les éléments en ZrO_2/Y_2O_3 dégradés, par projection de poudres de mêmes compositions dispersées dans le courant gazeux chaud ("replenishment" ou "replâtrage") les Russes l'évitent en envoyant sous faible pression de l'oxygène par des cannelures creusées aux contacts ZrO_2/MgO . Ce sont ces diverses révélations que nous ont confirmé certaines parties de nos propres solutions exposées plus loin.

Enfin, la Société Siemens-Schuckertwerke A. G. a breveté / 18 / et décrit un type d'électrodes M. H. D. dont la face exposée aux gaz est constituée soit par un acier réfractaire dont le point de fusion est situé au voisinage de $1\ 400^{\circ}\text{C}$, soit par un carbure métallique ou soit par du disiliciure de molybdène. Le refroidissement dosé de cette face (qui fait partie d'un boîtier creux où circule le réfrigérant (de l'eau par exemple)) permet de la maintenir à un niveau de température ($1\ 300$ à 1350°C) voisin du point de fusion ($1\ 400^{\circ}\text{C}$) de l'acier cité. A cette température les condensats de semence alcaline (potassium) sur les électrodes émettent suffisamment d'électrons pour qu'il soit possible de maintenir, selon la température superficielle, des densités de courant de $1\text{ amp}/\text{cm}^2$ à $10\text{ Amp}/\text{cm}^2$. Il n'y a plus de chute de tension notable, donc pas de formation de taches cathodiques, causes destructrices de l'électrode.

Cette solution, originale, permettant l'emploi de métaux réfractaires industriels ne semble pas tenir compte du fait que les condensats ou dépôts de potassium risquent de se former et se formeront également sur les faces exposées aux gaz chauds des parois isolantes si celles-ci sont conçues pour être à des températures du même ordre que celles des électrodes. Le brevet / 19 / qui s'associe au précédent, ne décrit pas suffisamment les parois isolantes employées pour faire abstraction du risque cité.

4 - PHYSICO-CHIMIE ET TECHNOLOGIE DES MATERIAUX D'ELECTRODES POUR TUYERES-GENERATEURS M. H. D. EN CYCLE OUVERT . -

Dans les électrodes qui ont été décrites selon diverses publications, pour ce qui a trait aux faces frontales chaudes, on a pu

retenir des conditions qui apparaissent comme répétitives ; à savoir :

- choix pratiquement généralisé de l'oxyde réfractaire conducteur ZrO_2 diversement stabilisé.
- maintien de la face frontale au moins à 2 000°K pour éviter toute migration de la semence alcaline, dans les matériaux.
- régénération de l'élément oxyde réfractaire conducteur (ZrO_2/CaO ou ZrO_2/Y_2O_3) dégradé dans le temps par "replâtrage" avec le même matériau pulvérisé, ou par pression d'oxygène,
- obligation de s'assurer d'un relais conducteur de courant (Pt /, Cu, Ir ou acier inoxydable) dans les zones de l'oxyde réfractaires moins chaudes donc moins ou pas conductrices.
- refroidissement de partie dorsale de l'élément-électrode ne serait-ce que pour s'assurer d'amenées de courant ou d'appareillages de mesures, froids.

On n'a fait qu'évoquer les phénomènes de corrosion chimique, d'électrolyse et de tension de vapeur des matériaux d'électrodes, phénomènes qui les détruisent par attaque chimique, disparition de cohésion des grains céramiques et graduelle évaporation de leur masse.

Et on n'a pas souligné l'importance du maintien de l'isolation électrique dans les murs isolants, d'abord, dans les espaceurs d'électrode, ensuite. Enfin, les effets thermo-mécaniques dont les oxydes réfractaires frittés sont le siège, associés à la régulation des températures des matériaux en faces frontales chaudes méritent une étude particulière.

4-1 Physico-chimie de la fonction électrode / 2 /

L'un des problèmes les plus difficiles posés au spécialiste des

matériaux par le procédé de conversion magnétohydrodynamique est l'obtention d'électrodes de longue durée. La température des gaz qui traversent la tuyère est trop élevée pour que les électrodes solides fonctionnent durablement à cette température. On est donc conduit à abaisser la température de fonctionnement des électrodes au moyen d'un système de refroidissement : circulation d'eau, par exemple. Les propriétés exigées d'un matériau d'électrode résultent des conditions de fonctionnement : l'électrode extrait les particules chargées du plasma, principalement les électrons, dans un gaz très chaud ($2\ 700^{\circ}\text{C}$) à grande vitesse (800 m/s) ou émet des charges dans ce plasma

La conductivité relativement élevée du plasma est due pratiquement, uniquement aux électrons libres beaucoup plus mobiles et à peu près aussi nombreux que les ions potassium (20). Le transfert aux électrodes peut se faire par l'intermédiaire des ions ou des électrons. Le passage ions-électrons pourrait se faire d'une manière assez rapide à ces températures dans un milieu concentré comme l'est un plasma à une pression de plusieurs bars. Par contre, on ne peut injecter des électrons dans le plasma que par effet thermo-ionique ou effet de champ.

L'effet thermo-ionique dans le vide est décrit par la loi de Richardson :

$$I = a T^n e^{-\frac{B}{T}}$$

où T est la température absolue de la surface émissive.

Dans un plasma aussi encombré, l'émission d'électrons est limitée par la concentration de particules au voisinage de la surface émissive. Il n'en reste pas moins que l'injection d'électrons croît très rapidement avec la température de la surface.

Des électrons peuvent être également émis dans le plasma par effet de champ. LANGMUIR explique l'injection d'électrons dans l'arc par la présence d'ions positifs à la cathode, créant à son voisinage immédiat un champ électrique très intense, de l'ordre de 10^6 V cm^{-1} . Il est d'ailleurs probable que les deux phénomènes existent simultanément, la cathode étant frappée par les ions positifs est portée à haute température et émet de ce fait par émission thermo-ionique /20/.

GUILLOU a montré que dans le cas d'un oxyde un autre mécanisme de créations d'électrons à la cathode peut être l'oxydation côté plasma des ions O^{2-} contenus dans l'oxyde, /21/.

L'utilisation de cuivre très bon conducteur de la chaleur et de l'électricité n'a pas permis d'obtenir jusqu'ici des électrodes de durée supérieure à deux heures. On a donc été conduit à envisager d'utiliser des céramiques conductrices fonctionnant à température élevée. Il semble que, pour des températures supérieures à 1500°C , seuls conviennent les oxydes semi-conducteurs. Ces matériaux sont généralement, du fait de leur structure, des électrolytes à conductibilité électronique-ionique.

Les matériaux de conductibilité ionique telles les zircons stabilisées en phase cubique, susceptibles d'être utilisés en veine M. H. D. pour leur propriétés mécaniques et chimiques à haute température, voient leur structure physique se modifier en cours de fonctionnement, du fait d'un phénomène d'électrolyse.

4-2 Analyse des conditions de fonctionnement des matériaux ioniques/28 /

Les matériaux semi-conducteurs ioniques sont des électrolytes solides conducteurs électriques par déplacement d'ions O^{2-} qui dans leur fonctionnement comme électrodes en veine

M.H.D. se trouvent insérés entre deux conducteurs électroniques, le collecteur de courant et le plasma.

Dans le cas d'une cathode de générateur M.H.D. à conduction ionique, l'ensemble collecteur de courant, électrode, plasma, constitue une cellule électrochimique dont l'électrolyte est le matériau ionique constituant l'électrode M.H.D. (Figure. 16) . La surface de contact de l'électrode M.H.D. avec le plasma est l'anode de la cellule électrochimique : il s'y produit des réactions d'oxydation.

La surface de contact de l'électrode M.H.D. et du collecteur de courant est la cathode de la cellule électrochimique : il s'y produit des réactions de réduction. Il en est de même pour l'anode d'un générateur M.H.D. l'ensemble plasma, électrode, collecteur de courant forme une cellule électrochimique dont l'électrolyte est le matériau ionique constituant l'électrode M.H.D. L'anode de la cellule électrochimique est cette fois la surface de contact électrode-collecteur de courant, et la cathode, la surface de contact plasma-électrode.

Par conséquent, la région de la cathode proche du contact céramique-métal s'appauvrit en ions O^{2-} non renouvelés créant des lacunes en grand nombre dans le réseau cristallin : on observe alors la formation d'une zircone noire et friable, dont la zone de formation s'étend peu à peu au cours du temps vers la face opposée /22/, /23/, /24/.

Par contre, la formation éventuelle de zircone noire au contact plasma-anode est généralement compensée soit par la réduction des espèces oxygénées du plasma, soit par réduction de l'oxygène migrant à travers la porosité de la zircone.

Enfin, on observe la formation de colorations au voisinage du contact anode collecteur lorsque celui-ci est formé d'un métal facilement

oxydable comme le cuivre. C'est l'oxyde de cuivre formé qui entre en solution solide dans la zircone.

Les conclusions que GUILLOU et MILLET / 28 / tirent d'une étude théorique et de résultats expérimentaux obtenus sur un banc-test d'une ZrO_2/Nd_2O_3 (avec 2 - 5 - 8,5 - 14,6 et 19% de Nd_2O_3) d'une ZrO_2/MgO (85% et 15%) et qu'ils poursuivent actuellement avec des ZrO_2/Pr_2O_3 et ZrO_2/CeO_2 , permettent d'expliquer les résultats observés par ces auteurs et d'autres / 25 / sur la possibilité d'annuler les phénomènes destructifs d'électrolyse par apport d'oxygène (pur ou dans l'air) à l'interface cathode en céramique et collecteur métallique de courant. D'où la possibilité de constituer avec des céramiques réfractaires poreuses à conductivité principalement ionique ou mixte (ionique-électronique) des électrodes chaudes de longue durée en M. H. D. , si la régénération par apport d'oxygène est suffisante et convenablement distribuée.

4-3 Matériaux électroniques / 26 / et composites.

On peut également éviter l'électrolyse des oxydes conducteurs à chaud des électrodes M. H. D. , en faisant un choix convenable d'oxydes simples ou mixtes à conduction principalement électronique. Divers matériaux ont été étudiés par des auteurs /3, 26, 27/ et il apparaît que le $LaCrO_3$ a une excellente conductivité électrique à chaud (100 mho/m), satisfaisante pratiquement jusqu'à l'ambiante et qui est du type principalement électronique. Un tel matériau peut, en outre, se passer de relais électriques métalliques coûteux s'il s'avérait être totalement insensible à la polarisation créée par le passage d'un courant électrique continu.

Malheureusement, les phénomènes de dissociation chimique à haute température font apparaître graduellement du Cr_2O_3 , dont la tension de vapeur élevée est non seulement une cause de destruction mais une possibilité de pollution des parois isolantes de la tuyère. Aussi, les mêmes auteurs cités / 3, 26 , 27 / préconisent d'utiliser en couche superficielle de face frontale chaude d'électrode une

ZrO_2 (associée à un oxyde de terres rares : La_2O_3 , Pr_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3) à conduction principalement électronique, et dans les couches successives en profondeur des pourcentages de plus en plus élevés de $LaCrO_3$ mélangés à ce type de ZrO_2 stabilisée.

On peut également envisager une association des deux idées directrices énoncées, c'est-à-dire une zircone à conduction principalement électronique (il apparaît qu'elle ne peut jamais l'être à 100%) mais formée en un fritté suffisamment poreux et/ou suffisamment traversé par de l'air régénérateur d'oxygène pour que la résistance à la polarisation due au passage du courant engendré continu soit totalement efficace. Mais deux autres paramètres vont jouer aussi leur rôle dans une telle solution de compromis. Le premier est la densité de courant qu'il faut définir ; en effet, les résultats annoncés oralement par l'AVCO à Salzbourg (juillet 1966) sont probablement dus à une faible densité de courant de l'ordre de $0 \text{ Amp.} / \text{cm}^2$ qui permettent à l'oxygène libre dans la tuyère de régénérer la ZrO_2 poreuse dont sont formées les électrodes. Les résultats cités / 3, 25, 26, 27, 28 / sont observés avec des courants de 1 à 5 $\text{Amp.} / \text{cm}^2$ donnant lieu à un débit de départ d'oxygène dans la ZrO_2 , très inférieur à l'apport extérieur d'oxygène de régénération.

Le dernier paramètre intervenant (porosité), est dû à la fabrication céramique du fritté qu'est l'oxyde réfractaire utilisé en face frontale chaude d'électrode. Nul doute que le pourcentage de porosité nécessaire ne mette pas également en jeu la perméabilité aux gaz du fritté, et sa résistance à l'ablation (dureté et cohésion des grains) et par voie de conséquence toute la chaîne de fabrication céramique dont sera issu ce fritté. C'est finalement par un véritable compromis entre tous les paramètres énoncés et à l'issue d'une longue série d'études et d'essais physico-chimiques et technologiques, qu'on obtiendra le fritté réfractaire d'électrode M. H. D. de longue durée.

Très récemment, GORDON V. G. et SPIRIDINOV E. G ont publié / 29 / une étude des propriétés électriques du chromite de lanthane et des céramiques en dérivant.

Les schémas de principe de deux appareils de mesure de la résistivité électrique, à chauffage indirect, fonctionnant avec quatre sondes expliquent la façon dont ont été faites les mesures entre 20 et 100°C d'une part, et de 900 à 2000°C, éventuellement en atmosphère contrôlée, d'autre part.

Les matériaux essayés et frittés à 2 000°C sont tous à base de chromite de lanthane La CrO_3 et de zircone ZrO_2 stabilisée avec 16,6% d'oxyde de lanthane. Les mélanges préparés avec ces oxydes, c'est-à-dire La CrO_3 et $\text{ZrO}_2 / \text{La}_2\text{O}_3$, l'étaient dans les proportions respectives de 75-25, 50-50 et 25-75. Les mesures ont été faites en cours de montée et de descente en températures, et les expérimentateurs concluent à l'intérêt de l'emploi du La CrO_3 en tant que matériau conducteur d'électricité dès l'ambiante.

Enfin, dans une étude / 30 / faisant partie du présent travail les nouvelles propriétés du La CrO_3 , c'est-à-dire : l'étude du système $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ qui fait apparaître à la stœchiométrie un point de fusion de 2 500°C (figure (31b) le plus réfractaire des chromites de lanthanides) ; la conductivité électrique de La CrO_3 qui indique dès 50°C ou même dès l'ambiante une conduction de l'ordre de 20 à 50 mhos/m selon la densité du produit final (fritté ou fondu). La conductivité thermique (figure (18)) qui est faible avec un minimum à 800°C ; la vitesse de vaporisation (figure (19)) établie par BENEZECH qui dépend de la pression d'oxygène et qui est cent fois plus faible dans un gaz neutre (argon), sont utiles à noter.

Sa nature de conduction principalement électronique mérite de retenir ce système $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CrO}_3$ en tant que matériau d'électrodes M. H. D. où la génération de courant continu crée des

phénomènes d'électrolyse destructeurs.

En résumé, le La CrO_3 dense, oxyde double très réfractaire, conducteur dès l'ambiante avec une conduction principalement électronique apparaîtrait comme le matériau donnant toutes les réponses favorables à son utilisation en M. H. D., hormis sa faible conductivité thermique (génératrice d'effet thermo-mécaniques) et sa vitesse de vaporisation (dissociation en La_2O_3 et Cr_2O_3 et vaporisation de ce dernier oxyde). Nous avons corrigé les effets thermo-mécaniques par un bridage métallique servant en même temps d'éléments de réfrigération, et qui sera décrit au paragraphe suivant. Quant à la vitesse de vaporisation, nous poursuivons des essais qui sont en cours / 31 / en prenant pour base du La CrO_3 auquel sont associés des siliciures ou nitrures siliceux qui tout en lui gardant ses qualités essentielles (réfractarité, conduction et type de conduction) lui assureront un abaissement notable du taux de vaporisation et une bien meilleure conductivité thermique.

4-4 Température régulée des faces frontales chaudes des matériaux d'électrodes M. H. D.

Les raisons qui conditionnent la température régulée des faces frontales des électrodes apparaissent nombreuses : adossement d'amenées de courant froides, protection des parties métalliques en face chaude, protection des relais métalliques (AVCO) et de platine (IVANOV), atténuation de la tension de vapeur des La CrO_3 , diminution de la destabilisation des conducteurs ioniques et des gradients de température élevés dangereux pour les matériaux céramiques. Les réalisations d'AVCO (USA) et de l'Institut des Hautes Températures de Moscou (URSS) apparaissent vouloir résoudre l'ensemble de ces problèmes.

4-4-1 Echanges thermiques

Dans notre travail, il nous a paru rapidement impératif de procéder à une étude des échanges thermiques /12/ entre gaz, matériaux métalliques et céramiques pour tenir compte des phénomènes ci-dessus que nous observions nous même dès 1964, et aussi pour donner des dimensions précises aux éléments des tuyères que nous expérimentions.

Les conditions d'échanges thermiques dans les tuyères M. H. D. à cycle ouvert sont fort différents de celles des appareils thermiques classiques. On utilise, d'une part, des gaz à des températures et à des pressions plus élevées, mais surtout à des vitesses très supérieures à celles existant dans les fours ou échangeurs thermiques habituels. Ces conditions entraînent des échanges thermiques particulièrement importants entre les gaz et les parois et d'autant plus intenses que ces gaz sont dissociés aux températures de fonctionnement des tuyères.

Les températures limites d'utilisation des matériaux pour des parois isolantes et des électrodes des tuyères M. H. D. étant en général inférieures aux températures du gaz traversant la tuyère, imposent le refroidissement des parois dans lesquelles les gradients de températures peuvent atteindre quelques centaines de degrés par millimètre. L'évaluation des échanges thermiques, dans des conditions pareilles, doit tenir compte du phénomène de dissociation dans le gaz d'une part, et d'autre part, de la variation de la conductivité thermique dans les matériaux formant la paroi. Or, les flux thermiques ne sont plus linéaires en fonction des écarts de température entre deux points choisis. Pour calculer les flux thermiques convectifs qui passent du gaz à la paroi, la formule classique de Colburn / 32/ peut-être employée avec une modification consistant à

remplacer l'écart de température entre le gaz et la paroi par l'écart d'enthalpie totale du gaz aux températures respectives du gaz et de la paroi :

$$q_c = 82,8 \frac{g_u}{Re^{1/5} Pr^{2/3}} \Delta h. \quad (2)$$

Cette modification permet de tenir compte de la dissociation dans les gaz de combustion ainsi que de la vitesse élevée du gaz intervenant dans la valeur d'enthalpie totale.

En ce qui concerne le flux radiatif, il peut être évalué à partir d'une formule théorique : / 33 /

$$q_r = 4,9 \cdot 10^{-8} \frac{\frac{\epsilon'_g T_g^4}{\epsilon_g} - T_p^4}{\frac{1}{\epsilon_g} + \frac{1}{\epsilon_p} - 1} \quad (3)$$

ou bien de formules empiriques. Dans les deux cas, on suppose que les seuls gaz rayonnant sont CO_2 et H_2O .

Les calculs préliminaires / 34 / indiquent que le mécanisme radiatif peut jouer un rôle important dans les échanges thermiques dans les conditions des veines M. H. D. Le flux radiatif peut atteindre 20-30% du flux total, $q_T = q_c + q_r$ ou même plus si on tient compte du rayonnement des atomes des alcalins présents dans le gaz de combustion.

La réalisation de la conversion M. H. D. se trouve actuellement au stade expérimental où les conditions du fonctionnement sont, sur le plan des échanges thermiques, très différentes des conditions

envisagées pour les futures tuyères industrielles. Les veines d'essais fonctionnent d'habitude à la pression voisine de l'ambiante, utilisent de l'air très enrichi par de l'oxygène comme comburant et sont caractérisées par une faible interaction M. H. D. le long du passage du gaz, ce qui se traduit également par une faible variation des paramètres déterminant la transmission de chaleur. Au contraire, dans les veines prévues pour les centrales M. H. D. , les pressions seront très élevées à l'entrée jusqu'à $10-12 \text{ kg/cm}^2$ et très variables vers la sortie, les mélanges combustibles moins riches en oxygène seront employés, vu qu'ils sont plus faciles à réaliser à l'échelle industrielle.

A titre d'exemple, on a représenté sur la figure (20) des flux thermiques totaux représentatifs pour les veines en question. Les courbes ont été tracées sur la base de / 34 /. Le choix des paramètres a été basé sur les données concernant les veines expérimentales réalisées / 35 / , / 36 / , / 37 / (puissance thermique 5-20 mW) et celles qui ont fait l'objet de considérations théoriques / 38 / , / 39 dans l'ensemble des centrales M. H. D. - vapeur (puissance thermique 1 000- 1 500 mW). Ces paramètres apparaissent dans le tableau suivant :

Courbe n°	Combusti- ble	Combu - rant	Pression (Kg/cm ²)	T du gaz (°K)	Diam. Hyd. de tuyère (m)	V du gaz (m/s)
1	Fuel	$O_2 + 2 N_2$	8	2 800	1	800
2	Fuel	O_2	1	2 800	0,03	800
3	Fuel	$O_2 + 2 N_2$	1	2 400	1	800

Les courbes de la figure (20) montrent, en effet, la différence essentielle entre les échanges thermiques dans les exemples

choisis, la veine industrielle étant caractérisée par le flux très élevé à l'entrée et relativement faible à la sortie par rapport à la veine expérimentale. Ces courbes donnent déjà l'idée des conditions thermiques dans lesquelles se trouveront placés les matériaux composant les structures des tuyères

M. H. D.

Les échanges thermiques entre le gaz et les parois étant très intenses, les chutes de température dans celles-ci vont être considérables. Il faut donc, pour évaluer leurs épaisseurs, prendre en considération la variation de la conductivité thermique des matériaux qui, surtout, peut changer considérablement avec la température comme certains réfractaires en apportent la preuve. Les épaisseurs des couches des matériaux formant la structure de la veine peuvent être déduites de l'équation de conduction, qui, après avoir été intégrée, permet de tracer les courbes de la figure (21). Ces courbes donnent le moyen d'évaluer rapidement les dimensions des parois ou des distributions de température dans leur épaisseur.

On remarquera sur la figure (21) que, dans le cas des faces frontales chaudes (1800° - $2\ 400^{\circ}\text{K}$), les épaisseurs nécessaires des réfractaires qui sont de bon isolants thermiques sont de l'ordre de quelques millimètres, ce qui rend en pratique leur réalisation extrêmement difficile. Ce problème de réalisation se pose surtout pour des contraintes thermiques très élevées dues aux gradients de température de l'ordre cité.

Si on veut que le choc thermique soit bien supporté par des matériaux utilisés, il faut, soit les employer sous forme poreuse (ce qui est en contradiction avec les considérations du

paragraphe 4-5-2, celle-ci ayant une conductivité thermique plus basse que celle du matériau dense figure (21) soit les segmenter et en brider mécaniquement les éléments.

Le comportement thermique n'étant pas le seul à dicter le choix des matériaux de structure, il est nécessaire de considérer les propriétés électriques afin de fixer ce choix. En ce qui concerne les solutions à faces frontales chaudes, on peut considérer la MgO et les zirconates pour des parois isolantes et les zircons ou les oxydes conducteurs mixtes pour des électrodes. Ces matériaux, surtout les composés de ZrO_2 , sont très isolants, d'où obligation d'adopter des épaisseurs faibles qui provoquent des difficultés considérables de conception pour des structures des veines.

Quelles sont donc les solutions thermiquement admissibles ?

Il semble que, pour éviter les contraintes thermiques, les structures segmentées auront la faveur pour des parois aux faces frontales chaudes. Les éléments réfractaires pourraient être composites de façon à augmenter la conductivité thermique vers les températures plus basses, ce qui permettrait d'augmenter l'épaisseur totale de la couche réfractaire. Le même but pourrait être atteint par l'introduction d'éléments métalliques dans le réfractaire ou bien par l'insertion de petits éléments céramiques dans un corps métallique refroidi. On trouvera une analyse plus détaillée de ces solutions dans les paragraphes suivants.

Remarquons aussi que des problèmes vont se poser pour le refroidissement externe des structures. Celui-ci doit être très efficace pour qu'il soit possible d'évacuer les flux thermiques dépassant souvent 10^6 Kcal/m²/heure, sans pourtant arriver à l'ébullition du réfrigérant. Pour cette raison ainsi que pour

diminuer les pertes thermiques, il serait préférable d'employer des structures à faces frontales chaudes qui pourront conserver des flux thermiques raisonnablement élevés.

4-4-2 Etude des solutions initiales retenues

ELECTRODES : Les céramiques conductrices (oxydes réfractaires simples ou mixtes), constituant les faces frontales chaudes des électrodes, devront avoir principalement une conduction électrique par déplacement d'électrons et non d'ions, pour pouvoir laisser passer le courant continu sans que leur matière transformée par électrolyse se disloque en provoquant la destruction des frittés initiaux et aussi, par conséquent, la rupture du courant.

Une bonne émissivité thermodynamique de ces matériaux est un facteur capital pour qu'il soit possible d'atteindre dans le générateur M. H. D. des densités de courant élevées.

Les zircons stabilisés à l'oxyde d'yttrium ou à la chaux et dopés sont bon conducteurs avec une émissivité élevée, malheureusement, elles sont le siège d'électrolyses sous tension continue et l'étude de l'action de celles-ci est actuellement en cours.

Par contre, des zircons associées à des terres rares étudiées par A. M. ANTHONY semblent exemptes de ce phénomène d'électrolyse. De même, les chromites de terres rares examinées par M. FOEX et en particulier celle de lanthane présentent avec d'autres avantages, tels qu'une conductivité électrique élevée (40 mho/m à 1 500°K) celui d'avoir une conductivité électronique, d'où absence de tout phénomène d'électrolyse. La mise au point de tels matériaux, en ce qui concerne la for-

mation et le frittage, fait partie des problèmes de technologie que l'on peut résoudre.

La conductivité électrique des oxydes réfractaires étant généralement une fonction rapidement croissante de la température et celle-ci baissant très vite en profondeur, il faut associer un relais de courant relié au circuit externe. Pour prendre ce relais à une certaine profondeur à partir de la face frontale chaude où, avons -nous dit, les céramiques cessent d'être suffisamment conductrices, nous avons envisagé deux possibilités : celle des relais partiellement refroidis et celle des relais chauds.

Nous avons déjà décrit / 40 / une électrode formée de zircone associée à un substrat de graphite dans lequel l'oxyde est ancré dans les alésages ou des cannelures. Un bon contact électrique n'a pu être maintenu pendant plus de 50 minutes entre les deux matériaux.

D'autres travaux auxquels nous avons participé ont associé à une face frontale de zircone un support formé d'épaisseurs de mélanges $ZrO_2 + Cr_2O_3$ avec des proportions croissantes de Cr_2O_3 , cet oxyde étant conducteur jusqu'à 870°K. L'ensemble apparaît efficace, sauf en ce qui concerne la densité de courant qui n'a pas encore dépassé 1 amp/cm². Cette valeur est une limite inférieure acceptable, aussi ces travaux se poursuivent pour améliorer la conductivité de l'ensemble.

D'une manière générale, ces premiers types d'électrodes à température de face frontale non contrôlée et donc adaptables à des conditions particulières de régime thermique ne pouvaient conduire à aucune conclusion définitive. Il a été par conséquent décidé d'étudier et de calculer les échanges thermiques, tels

qu'ils ont été exposés plus haut, dans les tuyères M. H. D. et d'appliquer à chaque cas particulier leur incidence sur la structure d'assemblage des matériaux selon leurs caractéristiques thermiques, aussi bien pour les électrodes que pour les parois isolantes.

Le type de relais chaud a été envisagé initialement sous forme de tiges de métaux réfractaires inoxydables ou précieux, plongées dans une masse de céramique. On s'est rapidement heurté d'abord à des difficultés de frittage de l'ensemble qui, une fois résolues, laissaient la place à des problèmes de dilatation différentielle entre céramiques et métaux dont les effets créent à la fois des criques dans la céramique et la destruction des contacts électriques initiaux.

On a alors expérimenté, avec de bons résultats immédiats, des plaquettes de céramiques conductrices en zircone, brasées entre elles dans le sens de la traversée du flux thermique à l'aide des fines épaisseurs de platine-rhodié qui servent de relais chaud vers l'arrière de l'ensemble ainsi brasé.

Ce dispositif a d'abord l'avantage d'une souplesse très grande de "réglage" de la conductivité thermique, car on peut y parvenir en faisant varier la proportion du métal relais, soit par la largeur des plaquettes de céramique, soit par leur densité (par variation de la porosité), enfin par l'épaisseur de ce métal-relais. D'autre part, la segmentation réduit les effets destructifs des contraintes thermiques en même temps que les feuilles de Pt-Rh (de dilatation linéaire sensiblement voisine des céramiques du type zircone), formant brasure, maintiennent l'ensemble bien lié.

Cet ensemble est lui-même bridé en -6- par la base sur un boîtier -4-

métallique refroidi qui sert d'amenées de courant. On voit sur la figure (22) la coupe schématique de l'électrode conçue selon ce principe. Les épaisseurs recherchées de cette électrode sont fonction de facteurs tels que la température choisie de la face frontale (les paramètres de la veine étant fixés) et la proportion du métal dans l'ensemble (le rapport $\frac{b}{a+b}$ sur la figure (22)). En variant ces facteurs, il pourrait être possible d'arriver à avoir des épaisseurs structuralement acceptables de la partie céramique de l'électrode.

On a évalué les caractéristiques thermiques de l'électrode en fonction de ces deux facteurs ; ces caractéristiques sont représentées sur la figure (23). On a tenu compte de l'influence des lamelles en platine-rodhié sur la conductivité thermique de la structure en zircone dense :

$$\lambda_e = \frac{a}{a+b} \lambda_{ZrO_2} + \frac{b}{a+b} \lambda_{Pt}. \quad (4)$$

Pour des raisons de sécurité, on a fixé la température limite d'utilisation du platine à 1800°K. On a supposé que la température arrière serait maintenue à 350°K par un refroidissement approprié.

Les caractéristiques thermiques présentées concernent deux cas seulement ; ceux de la veine expérimentale et de l'entrée à la veine industrielle, les paramètres caractérisant tous les deux étant définis précédemment. On voit sur la figure (21) que les épaisseurs obtenues sont très faibles et ne dépassent , dans les conditions citées, que quelques 5 à 8mm et cela avec des températures de faces frontales élevées, de l'ordre de 2 400°K. Ces épaisseurs paraissent être à la limite des possibilités de réalisation des structures segmentées. Il apparait que la solution à plaquettes pourra être difficilement réalisée dans les veines

industrielles, dans les conditions à l'entrée déterminées plus haut. L'influence du Pt-Rh se révèle relativement faible, sa proportion en volume devant être, pour des raisons économiques, limitée à 2-5 p.1 000. Dans les veines expérimentales particulières, cette solution semble réalisable mais non sans difficultés dans le cadre des paramètres en considération. Cette solution paraît néanmoins utile pour des veines industrielles où la température du gaz serait de l'ordre de $2\,200^{\circ}$ - $2\,400^{\circ}$ K, car on pourrait aboutir à des épaisseurs de l'ordre de 10-20mm. C'est précisément le cas des veines inhomogènes / 40, / , / 41 /.

Remarquons enfin qu'en ce qui concerne le relais électrique il est possible d'éliminer le Pt-Rh en choisissant des réfractaires électriquement conducteurs jusqu'à $1\,200^{\circ}$ K, au niveau desquels l'acier inoxydable pourrait être employé. L'analyse / 42 / de la résistance électrique d'une semblable électrode indique que celle-ci peut être faible comparativement à celle du gaz dans la tuyère.

Cependant, dans une tuyère M. H. D. à écoulement homogène une autre solution semble s'imposer. Elle consiste à ancrer des insertions de céramique conductrice dans les alésages de cannelures d'un bloc en métal refroidi à l'arrière, comme le présente la figure (24). En effet, ces insertions sont rendues structurellement possibles par le fait que l'on n'est plus limité, comme dans le cas précédent, par une épaisseur H limite dans le sens du passage du flux thermique. Si le diamètre d de ces inclusions est suffisamment petit, il y a une évacuation importante latérale de calories dès la première couche de la face frontale. Il est évident que technologiquement les limitations des sections transversales sont moins gênantes que celles en profondeur.

Le relais électrique dans le cas de cette solution est constitué par une tige de métal inoxydable réfractaire se terminant par une queue-de-carpe qui sert aussi d'ancrage à la céramique.

Il est possible de trouver la distribution de température dans un cylindre céramique chauffé par une des bases, refroidi par l'autre et par son périmètre en supposant que le rapport $h = q_T (T_g - T_p)$ ainsi que la conductivité thermique du réfractaire restent constants. Ces hypothèses sont approximativement vérifiées dans le cas étudié où les courbes de la figure (20) sont peut différentes de droites et la conductivité thermique de ZrO_2 subit une faible variation avec la température. Si l'on suppose par ailleurs que la température T_m du métal au contact avec la céramique est partout constante, on trouve la distribution recherchée sous la forme suivante :

$$\frac{T - T_m}{T_g - T_m} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 J_0\left(\alpha_n \frac{2r}{d}\right) \operatorname{sh}\left(\alpha_n \frac{2Z}{d}\right)}{\alpha_n J_1\left(\alpha_n\right) \left[\operatorname{sh}\left(\alpha_n \frac{2H}{d}\right) + \frac{2\alpha_n}{d} \frac{\lambda}{h} \operatorname{ch}\left(\alpha_n \frac{2H}{d}\right) \right]} \quad (5)$$

Z et r étant les coordonnées dans un système dont l'origine est au centre de la surface arrière du cylindre (comme l'indique la figure (24)).

En se fixant les conditions thermiques dans le gaz ainsi que la température du centre de la face du réfractaire, par exemple, on peut trouver une enveloppe de cylindres des dimensions d et H

variables qui, tous, satisfont aux conditions posées. A titre d'exemple, on a tracé sur la figure (25) quelques enveloppes de ce genre qui correspondent aux mêmes paramètres que les caractéristiques de la figure (23). On voit que dans les conditions identiques, il est possible d'utiliser des cylindres de hauteur choisie avec un diamètre situé dans un domaine structural acceptable (12 mm environ pour 2 400°K au centre de la surface dans une veine industrielle). Or, dans le cadre de la structure à plaquettes, la solution de la figure (22) est très difficilement réalisable.

Remarquons que dans le cas de la zircone, la distribution de la température de la face frontale céramique est proche d'une forme rectangulaire, ce qui réduit relativement peu les propriétés émissives de l'électrode par rapport à la solution avec des faces frontales purement céramiques.

PAROIS ISOLANTES : En ce qui concerne les parois isolantes formées d'un matériau à face frontale à 1 900°K environ, nous avons songé essentiellement à une céramique isolante bien dense, d'abord pour permettre un écoulement thermique sur une plus grosse épaisseur ce qui rend la conception structurale plus aisée, ensuite pour éviter son imprégnation dans le temps par migration de quantités infimes mais continues de semence, venant d'abord sous forme de vapeur, ensuite sous forme liquide se figer en profondeur, créer des courts-circuits et ainsi détruire par corrosion le corps céramique .

On sait obtenir des alumines très pures et très denses, ainsi que des magnésies et des zirconates, tous suffisamment isolants aux environs de 2 000°K, compatibles avec le voisinage des électrodes et satisfaisant à l'ensemble des problèmes d'une tuyère M. H. D. à faces frontales chaudes.

Nous avons segmenté les parois isolantes en forme de voûte (figure (26) transversalement et en damier longitudinalement, afin d'éviter les effets des chocs thermiques ; tout en les bridant latéralement et en les fixant sur des boîtiers en métal refroidi de façon à maintenir par les dimensions les qualités des céramiques et le refroidissement de leur face frontale chaude à 1 900°K environ.

Le calcul des échanges thermiques est le même ici que pour celui des électrodes. Sur les diagrammes de la figure (27) on voit les caractéristiques thermiques des parois en magnésie, celles en zirconates étant approximativement les mêmes que pour des électrodes en zircone (figure (28) sans insertion de platine-rhodié. La conclusion tirée de ces caractéristiques s'impose, elle consiste à éliminer les zirconates comme matériaux de ces parois isolantes, vu leurs trop bonnes propriétés d'isolation thermique, sauf pour les faibles flux thermiques. Les magnésies et les alumines denses (de conductivités thermiques voisines) restent valables parce qu'elles permettent des structures ayant des épaisseurs de l'ordre de 10mm et cela même dans les conditions très sévères d'une tuyère industrielle.

En présentant comme exemple d'assemblage d'électrodes et de parois isolantes le schéma de la figure (28) nous avons voulu indiquer que les solutions de structures individuelles que nous avons exposées pourraient s'appliquer aux tuyères M. H. D. des dimensions différentes. En effet, une fois les épaisseurs déterminées pour un certain flux thermique, les mêmes éléments peuvent constituer des structures des surfaces différentes par un montage approprié sur une armature rigide munie des accessoires nécessaires (circulation d'eau, ressorts de rappel ou de contrainte, etc. . . .).

Poursuivant notre travail sur la structure géométrique de céramiques d'électrodes ancrées dans un support métallique refroidi nous avons réalisé une électrode figure (54) complète à multi-éléments que nous avons essayée / 43 /, sur le banc d'essai de 8 MW thermiques installé par l'E. D. F. aux Renardières, dont les résultats seront donnés plus loin et que notre figure (54) décrit explicitement. Elle découle de l'électrode de la figure (24), et la suite de nos réalisations vont en améliorer les performances.

Le courant électrique engendré sur la couche superficielle des oxydes réfractaires conducteurs à température élevée est repris dans leurs parties internes moins conductrices car moins chaudes par un métal suffisamment réfractaire et inoxydatable.

Une feuille mince de Pt-Rh (40 %) brasant ensemble les deux moitiés d'un pavé de réfractaire conducteur sectionné dans le sens du passage du courant, et soudé sur le bloc métallique refroidi assure parfaitement son rôle de relais électrique. La figure (42) et la figure (43) représentent une double réalisation de ce type d'électrodes, sans ou avec pavés céramiques.

4-5 Phénomènes de corrosion chimique dus à la migration de la semence alcaline dans les oxydes réfractaires des électrodes et des isolants.

Nous venons de voir que la régulation des températures des faces chaudes d'une paroi isolante ou d'une paroi à électrodes doit principalement se faire par le bridage métallique latéral et refroidi. Nous allons par, la suite, uniformiser la conception de ces deux types de parois en prenant pour modèle un pavé céramique encastré dans un support métallique refroidi, cette

céramique étant isolante ou conductrice selon le cas. Ces éléments sont assemblés en parois sur un support isolant et isolés entre eux électriquement par des espaceurs isolants réfractaires. Les parties métalliques de bridage, qui affleurent à la surface des parois exposées aux gaz chauds font partie du bloc-support refroidi ; et, selon leur conductivité thermique propre (cuivre ou acier inoxydable), auront une température de surface de l'ordre de 80°C à 900°C. Or les sels de potassium, et en particulier de K_2CO_3 sont sous forme liquide donc la plus corrosive vers 850 - 890°C ; de sorte qu'au voisinage des contacts métal de bridage et céramique réfractaire ils se déposent à la longue et migrent graduellement des bords refroidis vers la zone centrale interne des pavés / 44 /.

Si l'on examine la section macrographique du pavé conducteur en $\text{ZrO}_2 / \text{CaO}$ de la figure (29), la face supérieure étant celle en contact avec les gaz chauds de combustion, on aperçoit une zone plus noire en forme de croissant lunaire incurvé vers le bas et qui est la zone de corrosion, la semence alcaline (K_2CO_3) a migré progressivement. En effet, si on se limite en longue durée à des essais purement thermiques sans sels alcalins ce phénomène de corrosion est pratiquement négligeable. Par contre sur la $\text{ZrO}_2 / \text{CaO}$ ou sur des pavés en $\text{ZrO}_2 / \text{Y}_2\text{O}_3$, les sections révèlent des zones de teintes ombrées différentes qui semble correspondre à des différences dans la migration des impuretés en fonction de la température.

4-5-1 L'analyse macrographique d'une section de pavé corrodé montre que les zones à teintes ombrées différentes correspondent à une distribution d'isothermes dans le matériau. La figure (30), portant en abscisses la largeur du pavé céramique de l'électrode de plaque à plaque du bridage métallique refroidisseur, indique une telle distribution. La face chaude du pavé est, évidemment tournée vers le bas de la figure, alors que la section de la

figure (29) montre cette face tournée vers le haut :
l'isotherme à 250°K (environ 880°C) est celui au-dessous duquel le carbonate potassium de recombinaison a migré sous sa forme liquide et corrosive. Aussi, la partie en forme de lentille plan-convexe qui surmonte cette zone se présente comme une croûte qui va rapidement se détacher du reste du pavé sous l'effet de l'ablation due aux gaz chauds circulant à 700-800 m/sec. et des contraintes thermo-mécaniques des structures.

Dans les solutions évoquées d'AVCO (figures (9 & 10)) et d'IVANOV (figure (15)) les parties métalliques ou céramiques dans lesquelles sont encastrés les pavés conducteurs sont maintenus à des températures très supérieures à 900°C (1 200° C au moins) et la figure de corrosion (30) ne semble pas préoccuper ces auteurs. Aussi; nous allons nous attacher dans des solutions présentées plus loin, tout en conservant notre système de bridage métallique (qui nous a permis de former des ensembles thermiquement et mécaniquement contrôlés), de maintenir les contacts en face chaude céramiques - métaux à des températures plus élevées de façon à éviter cette migration alcaline destructrice.

4-5-2 L'analyse cristallographique de la croûte fait apparaître dans le cas de la ZrO_2/CaO une phase zirconate de calcium qui est un isolant, et le passage du courant électrique continu, engendré par M. H. D., accentue encore plus la détérioration des pavés conducteurs quand ils ont une conduction ionique. Il existe une dissymétrie de l'usure de l'anode et de la cathode (figures 44 & 45), la dégradation étant plus importante à la cathode qui se cavite graduellement en perdant des lentilles plan-convexes aux isothermes 900°C. Par contre et en

particulier le support métallique refroidi est en cuivre et c'est le métal qui se détériore d'avantage sur l'anode que sur la cathode.

L'explication de ce phénomène apparait sur la figure (16) où l'on voit dans une même électrode le métal et le conducteur ionique céramique qu'il entoure jouer le rôle de cathode et d'anode ou l'inverse dans l'électrode M. H. D. lui faisant face.

La solution, nous le répétons, est donc : la conduction principalement électronique dans le conducteur céramique, alors que le métal doit être protégé par un revêtement ou un recouvrement du type aciers inoxydables que l'on sait relativement insensibles à l'électrolyse et plus spécialement à la corrosion alcaline.

La zone ombrée s'étendant de part et d'autre de l'isotherme 900° C figures (29 & 30) et, en particulier, le long de l'isotherme 950° C correspond à la formation de zircone noire, oxyde sous -stoechiométrique par défaut d'oxygène obtenu par réduction électrochimique de la céramique possédant une conduction ionique. Ce composé peut être régénéré sous oxygène ou sous atmosphère oxydante à chaud, mais le matériau qui a perdu sa cohésion céramique devient friable.

On peut essayer de souffler dans des conducteurs ioniques poreux de l'oxygène et du CO_2 et ceci diminue la formation de zircone noire sans toutefois réduire sensiblement l'usure des électrodes. On observe d'ailleurs un ralentissement important de ce type de dégradation avec des conducteurs formés de céramiques très denses, mais qui sont plus sensibles aux chocs thermiques, et dont la fissuration entraîne la même attaque dans les joints de grains riches en silice.

Quelles que soient les précautions (matières pures sans SiO_2 , et frittage en vue d'obtention d'une densité maximale) prises pour ralentir le processus destructeur dû à l'électrolyse la solution apparaît plutôt du côté des conducteurs électroniques ou du "replenishment" "replatrâge" d'AVCO (parag : électrodes 3-3-2-2). On nous a assuré de l'efficacité de ce dernier procédé pour de longues durées de fonctionnement ; nous estimons pour notre part qu'un conducteur électronique dense d'une sensibilité négligeable à la corrosion alcaline doit mieux convenir ne serait-ce que pour le souci d'assurer au circuit de post-conversion M. H. D. (échangeurs thermiques et récupérateurs de semence alcaline) une absence de dépôts formant des eutectiques de bas points de fusion, avec les matériaux des installations faisant suite à la tuyère-générateur.

5 - TRAVAUX CONCERNANT LA PHYSICO-CHIMIE ET LA TECHNOLOGIE DES PAROIS ISOLANTES .

Les recherches sur les matériaux pour parois isolantes ou espaceurs isolants équipant les faces chaudes des générateurs M. H. D. ont été sensiblement moins abondantes que dans le cas des électrodes.

Il apparaissait dans un premier examen que celles concernant les électrodes seraient plus laborieuses et méritaient de concentrer plus l'attention des expérimentateurs.

5-1 Travaux divers

En fait les chercheurs de l'AVCO se sont limités à des travaux sur les parois isolantes froides figure (3) et ceux de

l'Institut des Hautes Températures de Moscou ont étudié des bétons réfractaires de magnésie ou d'alumine dans lesquels plongeaient des ancrages métalliques à circulation interne d'un fluide de refroidissement (de l'eau par exemple).

Cependant dès 1963, et tel qu'il en a été fait état au Symposium International sur la production M. H. D. d'énergie électrique (Paris 6-11 juillet 1964), quelques auteurs ont pris conscience que les parois isolantes en faces chaudes de tuyère, devaient être elles-mêmes chaudes pour éviter les dépôts de semence alcaline liquide corrosive faisant cesser cette isolation. Les matériaux furent à leur tour investigués, recensés et étudiés sous divers aspects.

Nous avons noté / 45 /, en ce qui concernait les oxydes purs, la magnésie MgO mais en dessous de $2\ 900^{\circ}K$ en raison de la tension de vapeur. Ceci devait nous conduire plus tard à l'idée et à la réalisation de température contrôlée de surface. Nous avons également prévu l'emploi de composés définis d'oxydes $MO_2 - M'O$ tels que les deux zirconates $Sr\ ZrO_3$ et $Ca\ ZrO_3$.

Le travail de PEREZ Y JORBA M, TILOCA G, et COLLONGUES R / 46 / conduisait au choix du $Sr\ ZrO_3$ comme étant le plus réfractaire des zirconates, le plus inerte chimiquement, et le plus stable. Le risque de formation d'une zircone stabilisée à la strontiane, donc conductrice, est inexistant, alors qu'avec le $Ca\ ZrO_3$, la formation de ZrO_2/CaO , est toujours possible. Les auteurs insistaient sur la nécessité de fondre les composants purs ($Sr\ CO_3$ et ZrO_2) du $Sr\ ZrO_3$ en proportions très voisines de la stœchiométrie pour éviter la formation de ZrO_2 monoclinique.

A la même époque (1964) ANTHONY A. M / 46 bis / analysait conducteurs et isolants céramiques pour M. H. D. et concluait

pour les isolants chauffés à 2 000°K en faveur des magnésies de plus en plus pures et des zirconates de strontium ou de calcium.

ANTHONY A.M. et FOEX M. / 3 / dans leur étude sur les matériaux isolants pour M. H. D. confirment ces conclusions en ce qui concerne l'influence de la stoechiométrie, de la pureté et de la température sur l'isolation des oxydes dans les conditions de la M.H. D. Quelle que soit, avons nous dit, la rigueur du contrôle des deux premières conditions, au delà de 1 900° - 2 000°K tous les matériaux deviennent conducteurs.

5-2 Nos travaux :

Nous avons commencé à réaliser / 9 / des parois isolantes chaudes à température de surface régulée (1900 - 2 000°K) en utilisant des céramiques réfractaires isolantes bridées par des cloisonnements en métal isolés entre eux, et plongeant par le bas dans un système de refroidissement par circulation d'eau.

L'aspect fondamental est basé sur un cas simple de la théorie mise au point par KRÖGER / 10 / . La conduction dans les composés isolants est due à l'apparition de défauts dans le réseau cristallin. On peut penser que de deux composés, le mieux défini et le plus pur sera le plus isolant.

Dans notre étude expérimentale les composés de ZrO_2 et SrO et de ZrO_2 et CaO ont été préparés de manière à rester aussi près que possible de la stoechiométrie.

Les courbes isothermes figure (5) montrent à 1 700°K un maximum de résistivité donc, un minimum de conductivité pour les rapports molaires :

$$ZrO_2 / CaO = 1,00 \quad \text{et} \quad ZrO_2 / SrO = 1,03$$

On vérifie que ce maximum s'estompe vers 1 500° C (1 800°K) et disparaît complètement vers 1 700°C (2 000°K). A haute température, l'effet de stoechiométrie n'existe plus.

La théorie / 9 / et / 10 / fait paraître l'influence de la pression sur la concentration des porteurs de charge ; nos mesures ont été faites à la pression atmosphérique donc à peu près constante mais à température variable.

L'influence des impuretés est importante ; elles accroissent la concentration des porteurs de charge. Ce résultat a été étudié pour les semi-conducteurs où les impuretés ont été classées en donneurs (semi-conducteurs n) et accepteurs (semi-conducteurs p). La comparaison de la conductibilité électrique entre différents échantillons de Sr ZrO_3 fournis par l'industrie et un échantillon stoechiométrique, indique / 9 / entre les produits industriels à 1 200° C des conductibilités électriques très différentes, mais devenant sensiblement les mêmes à 1 700°C. Par contre le produit pur est dix fois plus résistant à 1 700°C que les produits industriels. Il est aussi important d'envisager des parois de tuyères M. H. D. faites de matériaux aussi purs que possible, compte-tenu de certaines exigences économiques, et qu'il est impératif de maintenir, en moyenne, les faces des oxydes réfractaires constituant des isolants électriques chauds des parois ou espaceurs en contact avec les gaz à environ 1650/ 1 700°C (2 000°K environ). Ce qui d'autre part, empêche la formation de semence alcaline liquéfiée, la migration de celle-ci dans les céramiques la corrosion et les courants de fuite qui en résultent.

Dans une de nos réalisations de parois isolantes illustrées par les figures (32) (33) (34) et décrites en / 47 /, les céramiques réfractaires isolantes à chaud, donc aussi pures que possibles et en solutions stoechiométriques, sont séparées par des bridages métalliques -1- isolés entre eux et plongeant dans un boîtier

métallique -5- refroidi. L'isolation des éléments est assurée par une dalle réfractaire -3- de même nature.

La figure (32) indique deux alternatives de construction, et les figures (33) et (34) montrent les assemblages sous forme d'un élément de parois M. H. D. selon ces deux alternatives. Le refroidissement est nécessité par la conservation de l'isolation ; et il doit être efficace étant donné les flux thermiques importants qui sont débités en puissance thermique dans une tuyère M. H. D. Il varie en effet entre 50 watts/cm^2 (tuyère expérimentale de l'E. D. F.) et 400 watts/cm^2 (tuyères industrielles en prévision). Les dimensions des pavés sont comme on l'a vu tributaires de ces flux. Le refroidissement des pavés céramiques est bien entendu, surtout opéré par les bridages métalliques latéraux.

6 - EVOLUTION DE NOS IDEES DE RECHERCHES CONCERNANT LES MATERIAUX PROPREMENT DITS

Dès le milieu de 1962, à l'époque où nous avons abordé le travail sur les tuyères-générateurs de conversion par M. H. D. nous avons commencé par l'utilisation de matériaux simples, généralement réfractaires mais de durée éphémère en vue de permettre à ceux qui étudiaient la M. H. D. sous l'angle des phénomènes de physique d'étudier ces phénomènes, de faire des mesures et de se familiariser avec ce mode de conversion d'énergie.

A l'origine, avec une tuyère de $20 \times 20 \text{ mm}$ de section et d'une trentaine de centimètres de longueur, les électrodes étaient formées de plaquettes en graphite occupant totalement deux parois opposées, alors que la même géométrie était adoptée pour deux parois isolantes en magnésie. La durée d'une expérience ne dépassait pas une quinzaine de minutes, et durant ce temps beaucoup trop court, les expérimentateurs s'affairaient de manière à récolter le maximum d'informations à dépouiller par la suite. Cependant, et quoique

travaillant sans refroidir les faces frontales chaudes de la tuyère, nous avons pu constater en filmant avec un montage particulier (la projection de cette prise de vues a été faite en juillet 1964 à l'I. F. P. à l'occasion du Symposium International de PARIS), les surfaces d'électrodes en graphite qu'elles se détérioraient essentiellement par la formation de taches cathodiques, encore plus que par oxydation.

6-1 Emploi de ZrO_2/CaO

En les recouvrant d'un ciment à base de ZrO_2/CaO ancré dans des sillons creusés dans le support de graphite, nous avons remarqué d'abord une durée accrue de l'expérience (45 minutes) et en particulier des taches cathodiques à peine perceptibles sur l'électrode cathode seulement.

De plus la température mesurée (1 600° C) sur une surface ZrO_2/CaO étant de 5 00° C plus élevée que sur une surface de graphite (1 100° C), nous pouvions penser que la dégradation par taches cathodiques est plus importante sur une surface plus froide (graphite bon conducteur thermique) que sur une surface plus chaude (ZrO_2 mauvais conducteur thermique).

La ZrO_2/CaO remplaça donc dans notre expérimentation très rapidement le graphite, d'abord pour cette raison, ensuite du fait de sa résistance incomparable à la corrosion, parce qu'elle était disponible industriellement, et enfin, ainsi qu'on l'a vu (parag. 3-3-2 électrodes) : elle apparaissait comme le meilleur choix.

Employée dans des montages divers par d'autres expérimentateurs (3-3-2 - électrodes) comme par nous mêmes (montage brièvement décrits au paragraphe suivant), nous avons dû vers la fin de 1964 constater que les phénomènes d'électrolyse dus

au courant continu engendré en M. H. D. interdiraient l'emploi des conducteurs ioniques (ZrO_2/CaO ou ZrO_2/Y_2O_3) dès qu'il serait question de durées dépassant une quarantaine d'heures.

6-2 Emploi de $LaCr_2O_3$

C'est alors qu'avec l'assistance de scientifiques des hautes températures ou par nous-mêmes nous avons entrepris un travail d'investigation des matériaux conducteurs électroniques pouvant constituer la céramique d'électrode M. H. D. de longue durée

Notre attention s'est initialement portée sur les chromites de terres rares ou d'yttrium obtenus par fusion ou frittage ou co-précipitation d'un mélange d'oxyde chromique et d'oxydes de terres rares ou d'yttrium en proportions stœchiométriques / 48 /.

Les qualités de telles solutions solides étaient indéniables ; bonne conductivité électrique dès l'ambiante (50 à 100 mhos/m), réfractairité élevée (figure (31 a) et figure (31b)), et conduction électronique. Mais la dissociation de ces solutions solides dès 1 500°C et le taux vaporisation du Cr_2O_3 sont tels que les avantages du type de conduction en sont annihilés.

6-3 Emploi de stratifiés

Entre temps / 49 / nous avons songé à l'emploi de parois de conducteurs composites sous forme de stratifiés dont la première couche en face frontale chaude était de ZrO_2/CaO , et cet oxyde graduellement de plus en plus mélangé à du Cr_2O_3 jusqu'au contact d'amenée de courant. De cette manière la partie exposée aux gaz chauds était conductrice à chaud, réfractaire et sans tension de vapeur, alors que les couches intermédiaires moins chaudes ne s'évaporaient pas tout en conduisant le courant. En remplaçant

ultérieurement / 50 / l'oxyde de chrome Cr_2O_3 et toujours selon la même gradation par du $\text{La Cr}_2\text{O}_3$ on améliorerait encore la résistance à l'évaporation.

6-4 Zircons à conduction électronique

La zircone pure, donc monoclinique est un conducteur électronique mais à faible conduction (10 mho/m à 2 000°K). En l'associant / 51/ à du Sr ZrO_3 (conducteur-électronique) et à un métal réfractaire destiné à assurer un meilleur frittage et une meilleure conductivité par la présence de son oxyde on a pu réaliser dans les proportions de :

- ZrO_2 monoclinique : 40 % en mole,
- Sr ZrO_3 : 60 % en mole
- et métal réfractaire : 1 % du tout en poids; des pièces dont la conductivité était de 30-35 mhos/m, donc relativement faible pour du courant M. H. D. de 1 amp/cm². Les effets d'électrolyse étaient négligeables, mais à faible densité de courant.

De même et toujours dans le but d'assurer une conduction électronique on a imaginé les combinaisons suivantes /52/ : un matériau constitué par une solution solide, formée par une matrice d'oxyde réfractaire contenant de l'oxyde de cérium (Ce_2O_x) de praséodyme (Pr_2O_x) et/ou de terbium (Tb_2O_x), ce (ou ces) oxyde étant dans un état d'oxydation supérieur à celui correspondant au sesquioxyde.

La matrice devant comprendre ZrO_2 , HfO_2 , et/ou ThO_2 , de préférence ZrO_2 en raison de son prix et de la facilité de son frittage.

Le matériau pouvait également être constitué par CeO_x dans ZrO_2 dans une proportion molaire de 25%. Cette voie n'a pu être suivie que dans le cas de $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ avec un certain succès (prolongation importante de la durée d'une électrode ; en marche intermittente de 5 heures par fonctionnement ou 40 à 50 heures).

6-5 Emploi de conducteurs résistant à la corrosion

Les phénomènes d'électrochimie ne sont pas les seuls à éviter ; ceux concernant la corrosion chimique par les sels alcalins sont aussi nocifs lorsque la semence migre à la longue dans les alcalins.

Aussi, nous avons songé / 53 / à ce que la céramique conductrice de l'électrode fut constituée par une spinelle magnésienne conductrice ($\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$) suffisamment réfractaire (car refroidie) contenant un additif constitué par un oxyde alcalino-terreux : CaO , BaO , SrO qui en accroît l'émissivité thermo-ionique ; cet ajout étant dans la proportion de 1 à 5% en mole.

Nous avons également pensé / 54 / à associer un oxyde réfractaire peu corrodable par les sels alcalins, tels que la MgO , ou un zirconate alcalino-terreux : SrO ZrO_2 , BaO ZrO_2 ou CaO ZrO_2 , contenant au moins un additif favorisant la conduction du type électronique et/ou l'émission thermo-ionique et choisi parmi l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , l'alumine Al_2O_3 ou les alcalino-terreux BaO , CaO , SrO dans la proportion de 0,5 à 10% en mole.

Des travaux de formation des échantillons sont en cours à l'heure actuelle.

Enfin et du moins pour une des deux stabilisations de la ZrO_2 nous avons associé à cet oxyde des quantités importantes de terres rares. D'abord dans un premier essai / 55 / on a mélangé :

		<u>% moles</u>
- 1 ^{er} exemple	ZrO_2	40
	Pr_2O_3	60
- 2 ^e exemple	ZrO_2	50
	Tb_2O_3	50

et dans un second essai / 56 / une solution solide de ZrO_2 et CeO_2 dans des proportions préférentielles de 20 à 40% en mole pour la CeO_2 . Les premiers résultats obtenus pas d'autres auteurs (E. D. F.) comme par nous-mêmes écartent les solutions du premier essai (les matériaux sont difficiles à fritter), alors que les frimées ZrO_2/CeO_2 ont des qualités de résistance remarquable (résistance mécanique, aux chocs thermiques, densité élevée proche de la théorique) et une conduction essentiellement à 100% électronique. Ces frimées méritent d'être suivies, ils pourraient représenter en face chaude de l'électrode une des solutions les assurant la longue durée.

7 - EVOLUTION DE NOS TECHNIQUES DANS LA CONCEPTION DES MONTAGES DE MURS ISOLANTS DE PAROIS D'ELECTRODES ET DE TUYERES COMPLETES.

Nous avons, avons-nous dit (6), commencé avec des tuyères formées de deux plaquettes isolantes en MgO et de deux plaquettes en graphite formant les électrodes.

Mais là aussi, il a fallu rapidement penser et construire des ensembles assurant : le contact froid des amenées de courant, les relais de courant, le refroidissement dorsal et latéral des lamelles des pavés en céramique (isolants ou conducteurs), l'isolation en longue durée des éléments, un système de bridage des pavés ou des lamelles en céramique, permettant le refroidissement, la tenue mécanique et le déplacement dû aux contraintes thermo-mécaniques. En bref, en partant de l'élément céramique unitaire il a fallu concevoir des tuyères complètes ; nous allons en examiner rapidement la croissance laquelle explique d'elle même la raison de nos solutions actuelles.

7-1 Recherches sur les relais de courant

Dans des céramiques conductrices (ZrO_2/CaO) nous avons à l'origine essayé de conduire le courant engendré depuis les faces conductrices chaudes jusqu'aux amenées de courant en traversant les zones non conductrices à l'aide de relais métalliques réfractaires. Dans une première tentative / 57 /, nous avons implanté dans des éléments (bétons ou frittés) en ZrO_2/CaO des fils de Pt/Rh. Mais les électrodes à peine chauffées, les dilatations différentielles entre ZrO_2/CaO et Pt/Rh en suscitaient la destruction par fissurations et fractures.

Un essai /58 / de recouvrement d'un substrat en graphite creusé de sillons, par un béton de ZrO_2/CaO eut un résultat sensible ; la durée d'une paire d'électrodes passa de 15 minutes (graphite seul) à 60 minutes. La ZrO_2/CaO demeurait en place, mais le substrat ne se dilatant pas il y avait décollement des deux matériaux, le graphite s'oxydait et brûlait.

Dans les deux cas la jonction du courant sur la partie dorsale de l'électrode se faisait à chaud à l'aide d'une tige

de graphite poussée par un ressort et refroidie par un courant d'argon.

7-2 Relais de courant et jonctions froides

C'est alors que nous avons imaginé un dispositif /13 / formé de plaquettes de ZrO_2/CaO soudées entre elles, selon un procédé que nous avons mis au point / 60 / par des grillages ou lamelles de Pt/Rh figures (36), (37) et (38) ; le tout fixé par bridage sur un boîtier en cuivre refroidi. Les contacts électriques et thermiques étaient assurés par la fixation des grillages ou lamelles de Pt/Rh, enrobant entièrement une plaquette sur deux de ZrO_2/CaO , dans un bain d'étain solide à froid, liquide en fonctionnement de tuyère, mais dont la faible, tension de vapeur assurait la durée. Les jonctions de courant situées au dos du boîtier en cuivre refroidi étaient enfin froides.

Ce dispositif d'électrodes a permis aux expérimentations du groupe commun de recherche M. H. D. de l'I. F. P et du C. E. A. (banc d'essai de 500 Kw) de faire des travaux continus, avec des durées de 3 à 4 heures par opération, sur le principe de la veine inhomogène en M. H. D., durant trois ans. Les électrodes duraient le temps de plusieurs expériences, seul le recouvrement dorsal en Pt/Rh était arraché par l'étain au moment de sa solidification. En marche continue les durées auraient pu être de quelques centaines d'heures, et cela était dû d'abord aux températures moyennes (principe de la veine inhomogène : $T_{gaz} = 2\,200^\circ K$), et aux densités de courants peu élevées. Les phénomènes d'électrolyse n'étaient pas apparents.

Un type de parois isolantes / 59 / en $Sr\,ZrO_3$ et en (fig. 35) forme d'éléments de voûte plate y était associé mais ces types d'électrodes et de parois fonctionnant avec de faibles flux thermiques (6-7 watts/cm²) n'avaient pas besoin d'être refroidis en faces chaudes ; ils étaient à

1 600- 1 700°K, en raison du refroidissement dorsal plus que suffisant.

7-3 Refroidissement latéral des électrodes

Par contre sur le banc d'essai de 8 MW de l'E. D. F. aux Renardières qui débitait 50 watts/cm² de flux thermique, il fallait des tuyères, à faces chaudes bien mieux refroidies pour qu'elles ne dépassent pas les 2000°K qui ont été fixés comme un maximum pour diverses raisons invoquées.

Aussi, avons nous prévu / 61 / nos types d'électrodes formés de pavés céramiques bridés et refroidis latéralement : figures (42) et (43) avec le même système de soudure céramique-métal par relais en grillage ou lamelle de Pt/Rh, mais le refroidissement se faisant sur les côtés.

7-4 Parois d'électrodes et parois d'isolants à géométries identiques

pour des raisons de :

7-4-1 similitude de température de fonctionnement ; il fallait que les faces frontales chaudes d'électrodes ou d'isolants $\leq$ 2 000°K. En conséquence, le même type de refroidissement est possible.

7-4-2 D'isolation entre éléments électrodes ou isolants ; les courants de fuite ou court-circuits doivent être évités. D'où conception d'espaceurs isolants empêchant l'accumulation de sels de potassium.

7-4-3 De migration de semence alcaline à empêcher complètement dans les deux cas.

7-4-4 De dilatations des faces chaudes, dont il faut arrêter les effets sur la géométrie de la tuyère.

7-4-5 De construction mécanique aussi simple que possible d'un ensemble de tuyère.

Nous avons adopté pour les parois d'électrodes et les parois d'isolants une géométrie identique. Ce sont celles représentées par les figures (57) et (58) dans une solution, et les figures (59) et (60) pour notre dernière conception.

Elles ont fait l'objet de communications / 62 / et / 65/ pour la première comme pour la seconde / 63, / , / 64 / et / 66 /. Nous allons les exposer à la fin de ce texte en raison du fait qu'elles représentent, pour notre part et principalement pour la seconde, un progrès important dans la géométrie des tuyères M. H. D. La sanction de l'expérimentation confirmera, nous l'espérons, ce que nous en attendons ; nous y avons associé tous les enseignements que nous avons recueillis dans les travaux d'autres auteurs ; et plus particulièrement dans les nôtres qui nous sont plus familiers.

8 - ESSAIS DE MATERIAUX ET DE STRUCTURES DANS UNE TUYERE EXPERIMENTALE DE 200 KW

8-1 Description de la tuyère

Nous avons équipé le banc d'essai de l'I. F. P. avec une tuyère expérimentale de 200 Kw/ 25 / en vue de mesurer les températures des faces frontales des électrodes et des parois isolantes et d'essayer des matériaux.

Les vitesses des gaz à l'entrée étant de 100m/sec, pour une température $T_g = 2\ 300^\circ K$, le flux thermique résultant était de 7 watts/cm². La section de la tuyère était de 100 x 40 mm et la pression des gaz 1k,03.

Nous avons calculé que dans, de telles conditions les températures des parois ne dépasseraient pas 1 900°K. Dans ce but, les faces isolantes étant en Sr ZrO_3 (porosité 22%) et les électrodes en ZrO_2/CaO (porosité 25%) nous avons estimé à 30mm l'épaisseur de ces dernières et à 20 mm celle des murs isolants.

La figure (35) représente un élément de mur isolant refroidi dessiné en figure (26) face à un autre élément ; les isolants Sr ZrO_3 sont fixés sur le boîtier refroidi en forme de voûte plate, avec un bridage latéral qui n'a pas d'autre fonction que le maintien en place.

La figure (36) montre les plaquettes en ZrO_2/CaO soudées par un grillage de Pt/Rh avec un recouvrement dorsal, toutes les deux plaquettes, de manière à être en contact avec l'étain fixé sur le boîtier en métal refroidi du support. Ces dispositifs ont déjà été décrits en 7-2, et la figure (37) fait apparaître, de gauche à droite, le boîtier en métal refroidi, l'élément en plaquettes soudées et l'ensemble monté et bridé en figure (38), également. Deux parois isolantes et deux ensembles électrodes vont remplir un élément de tuyère qui en comporte une douzaine et dont la figure (39) en montre trois précédés par une section de mesures.

Ces éléments cadres sont reliés entre eux par un encadrement en acier inoxydable flexible, permettant aux parois céramiques de se dilater et de présenter un ensemble continu et plan sur chaque côté tel qu'il apparaît dans la vue de la figure (40). La figure (41) représente une vue de côté de ces 3 éléments entièrement montés, munis de leurs entrées et sorties d'eau et pouvant se dilater librement sur 2 rails de glissement.

8-2 Conditions expérimentales

Les gaz de combustion provenant d'un bruleur à

kérosène, avec comme comburant de l'air enrichi d'oxygène ($O_2 + 2N_2$) sortent par l'ouverture circulaire du bruleur et pénètrent dans la tuyère par l'intermédiaire d'un convergent qui transforme la section circulaire en section rectangulaire;

Les données expérimentales sont ainsi établies après calculs :

<u>entrée</u>	<u>sortie</u>
- Pression : 1,14 atm.	1,04 atm.
- Tgaz : 2 300°K	2 300°K
- T parois : 1 500°K	1 900°K
- Vitesse : 42m/sec.	100m/sec.
- Section : 95 cm ²	40 cm ²

température de l'adossement métallique : 350°K

Longueur du convergent 150 mm.

8-3 Moyens de mesures des températures et bilans thermiques

Les températures des parois électrodes et isolants sont mesurées par des thermocouples Pt/Rh dont les soudures chaudes sont plongées dans les céramiques réfractaires à 5mm, 15mm et 21 mm ou à 6mm, 13mm, et 21mm de la face respective de l'électrode ou de l'isolant en contact avec les gaz chauds. On obtient ainsi une courbe donnée par trois points de la température (en ordonnée) en fonction de la distance à la face chaude (en abscisse). L'extrapolation, c'est-à-dire la rencontre de la courbe avec l'axe des ordonnées permet d'évaluer la température de la surface frontale avec une rectification due à la chute brusque en couche limite ; dans notre cas à 20/25°C près. Les bilans thermiques sont obtenus par la mesure conjointe des débits d'eau et des températures de celle-ci à l'entrée et à la sortie des éléments unitaires.

8-4 Résultats des essais et des mesures

Pour les électrodes figure (38) le test essentiel consistait à vérifier leur comportement sans et avec le passage d'un courant continu de 1 amp/cm^2 de densité sous une tension appliquée de 250/280 volts. Une paire d'électrodes de 40mmx 70mm en surface, formant tuyère avec des plaques de MgO (isolants) et protégées en amont et en aval par des éléments isolants de garde de ce même matériau, étaient reliées à une alimentation en courant continu.

Les essais au nombre de sept, ont duré chacun de 1h. 40 à 2h. 40, dont 30 minutes de montée en température, jusque $T = 2\ 300^\circ\text{K}$, 30 à 60 minutes de tension appliquée aux électrodes, les gaz étantensemencés, et 30 minutes en baisse de température.

8-4-1 ELECTRODES

Au bout de ces essais les électrodes n'avaient apparemment pas souffert et la fonction tension-courant n'avait sensiblement pas varié. La zircone cubique (5 % de CaO) dont étaient formées les plaquettes, poreuse à 25 % ne présentait aucune trace apparente d'électrolyse, comme on aurait pu s'attendre avec ce matériau à conductivité principalement ionique (paragraphe 4-2).

Il semble, comme on l'a vérifié souvent, que chaque fois que le matériau est poreux (25 % dans notre cas) ou que le courant a une densité de l'ordre de 0,2 à 0,5 amp./cm^2 il y a régénération de la zircone par l'oxygène de l'environnement, soit par passage à travers les pores, soit en raison du faible départ de l'oxygène facilement remplaçable. La température de surface est en moyenne de $1\ 570^\circ\text{K}$, valeur déduite par extrapolation des trois points mesurés, selon le tableau de la figure (46) et courbes de la figure (47).

Il y a eu apparition de quelques taches cathodiques de 2 à 3 /10° de mm. sur la surface non suffisamment chaude mais dont on a rectifié l'isolation thermique par un adossement additionnel approprié.

8-4-2 ISOLANTS

Les structures des parois isolantes en Sr ZrO_3 sur lesquelles on avait fixé le choix figure (35) se sont comportées après 7 essais de manière satisfaisante, en ce qui concerne leurs résistances pyroscopiques, à la corrosion, aux chocs thermiques et à la migration de semence. Leur température de surface mesurée par extrapolation indique 1 500°K (tableau de la figure (46) et courbes de la figure (47) ,, c'est-à-dire 400° au dessous de la valeur calculée. Là encore une isolation thermique dorsale supplémentaire (feutre d' Al_2O_3) a permis d'atteindre 1 850 °K.

8-4-3 Mesures des flux thermiques

Le tableau de la figure (48) résume les résultats acquis à l'issue de 7 essais. La surface totale occupée par une électrode est désignée par $S_E = 108 \text{ cm}^2$; celle occupée par les deux parois isolantes est référencée $S_V + S = 540 \text{ cm}^2$.

La moyenne des flux thermiques mesurés durant les essais 1, 2, 3, 4 et 5 est de :

$$S + V = 7,086 \text{ w/cm}^2, \quad E_D = 7,54 \text{ w/cm}^2 \\ \text{et } E_G = 8,25 \text{ w/cm}^2.$$

Les calculs thermiques basés sur la puissance thermique de la tuyère (200 KW), sa section (40 x 100mm) la vitesse des gaz ($V = 100 \text{ m/sec.}$) et leur température (2 300°K) donnaient

pour chaque élément cité $6-7 \text{ w/cm}^2$. Le faible écart entre le calcul et les mesures peut-être considérée ici comme normal.

9 - ESSAIS DE MATERIAUX ET STRUCTURES SUR LE BANC DE 8 MW DES RENARDIERES (E. D. F.)

Nous avons pu expérimenter sur le banc d'essai de 8 MW thermiques que l'E. D. F. a mis obligeamment à notre disposition des matériaux et structures d'électrodes et d'isolants. Durant trois ans nous y avons successivement essayé plusieurs de nos ensembles et recueilli des informations nous permettant de faire progresser notre technologie des hautes températures appliquée à la conversion M. H. D. Notre travail était axé sur la recherche, la mise au point et les essais d'électrodes chaudes, c'est-à-dire à faces frontales en céramiques électriquement conductrices. Les céramiques ont été d'abord considérées du point de vue de la conductivité qu'on a recherché principalement de nature électronique étant donné la génération de courant continu propre à la M. H. D. C'est ainsi qu'aux zircons stabilisés cubiques ont été graduellement substituées des chromites de terres rares et des mixtes zircons-chromites de terres rares. Les matériaux envisagés ont été employés sous forme de ciments coulés ou de pièces frittées.

D'autre part, on a considéré et évalué les flux thermiques de manière à conditionner des électrodes composites formées de céramiques en face frontale à température contrôlée, refroidies, donc en adossement sur un boîtier métallique à circulation interne d'eau. Des solutions géométriques diverses ont été employées, d'une part pour fixer les céramiques sur les boîtiers, d'autre part pour assurer le relais électrique du courant engendré ; et enfin, pour évacuer convenablement le flux thermique.

Plus de 13 essais concernant des types d'électrodes différents ont été conduits sur le banc de 8 MW thermiques de l'E.D.F. ; et les cinq premiers / 43 / sont ceux qui nous ont le plus rapproché de la géométrie, que les suivants ont adopté avec des modifications de matériaux et des rectifications de structure. Aussi allons nous les rapporter / 43 / pour montrer l'évolution des idées.

9-1 Réalisation des électrodes

Les matériaux expérimentés sont essentiellement des zircons purs stabilisés à la chaux et des composés mixtes chromite de lanthane - zircon. Ces substances, réalisées sous formes de céramiques, sont en contact sur une face avec le gaz très chaud et sur d'autres faces avec le support, généralement métallique et refroidi par une circulation d'eau.

Les électrodes sont réalisées suivant un format standard ; elles sont constituées côté gaz par des plaques rectangulaires dont la largeur (parallèlement au champ magnétique) est de 7 cm et dont la longueur (parallèlement à l'écoulement du gaz) est de 10 cm. Les parties actives ne couvrent généralement qu'une fraction de cette surface. Pour chaque matériau, l'épaisseur est calculée pour que la température de surface se maintienne à une valeur donnée pour des conditions définies dans la veine M.H.D.

Les électrodes sont assemblées avec deux parois isolantes d'une hauteur de 13 cm, l'ensemble constituant un tronçon de tuyère d'une section intérieure de 7 x 13 cm et d'une longueur axiale de 10 cm.

9-2 Banc d'essai

La veine expérimentale a une section constante de

7 x 13 cm. L'élément à étudier y est inséré entre deux tronçons de garde électriquement isolants dont la longueur axiale est de 10 cm. Les conditions physiques du gaz ionisé traversant la section d'essais sont toujours voisines des suivantes :

- Température statique : 2 600°K
- pression statique : 1,4 bar
- Vitesse : 800 m/sec
- induction magnétique : 2,7 T
- f. e. m. à vide : 250 V

Le gaz ionisé est une fumée obtenue par la combustion de fuel-oil léger dans un mélange d'oxygène - air de formule $O_2 + 0,5 N_2$; la semence est une solution à 25% en poids de potasse KOH dans l'alcool méthylique, le taux d'ensemencement est d'environ 0,5% (poids de potassium = $\frac{0,5}{100}$ x poids de la fumée), la combustion est stœchiométrique.

Les essais électriques effectués sur chaque paire d'électrodes comprennent le relevé de la caractéristique tension-courant en générateur et en récepteur, puis un essai de durée en court-circuit sous champ magnétique.

Après essai, on étudie la nature des dégradations subies : érosion de la céramique, modification physique par électrolyse, etc.....

9-3 Les différentes solutions expérimentées

Les variantes examinées sont présentées ci-après dans l'ordre chronologique des réalisations et essais ; les premières électrodes sont les plus simples, les structures plus élaborées sont introduites ensuite.

9-3-1 Zircone accrochée à un substrat de graphite

9-3-1-1 Matériau -Structure

Ces électrodes, particulièrement simples, sont composées d'un ciment de zircone ZrO_2 stabilisée en phase cubique par une addition de 5% de chaux CaO .

Ce ciment est encastré dans les rainures d'une plaque de graphite, au dos de laquelle une tige également en graphite est vissée pour constituer le conducteur d'amenée du courant.

Cette tige, de section relativement importante, baigne dans l'eau de réfrigération et joue donc en même temps le rôle d'élément d'évacuation du flux thermique.

9-3-1-2 Essai

La caractéristique tension-courant en régime de générateur est donnée par la figure (49). Cette caractéristique est presque linéaire, avec au début de l'essai, une tension à vide voisine de 250 V et un courant de court-circuit de près de 50 A, soit 0,7 A/cm².

On peut donc admettre que la chute de tension aux électrodes est sensiblement nulle.

La durée de vie des électrodes est de l'ordre de 1/2 heure à 1 heure. Au cours des essais de durée, le courant de court-circuit diminue d'abord lentement, puis rapidement.

La température frontale des électrodes n'a pu être mesurée. On estime qu'elle était de l'ordre de 1 800°K.

Les qualités inhérentes aux électrodes chaudes (émission thermoionique et absence de taches cathodiques) sont mises en évidence par la caractéristique linéaire. Mais la zircone est soumise à une électrolyse, se boursouffle et se désagrège assez rapidement ; le support de graphite est ensuite oxydé par le gaz chaud.

9-3-2 Zircone associé à de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 figure (50)

9-3-2-1 Matériau - structure

Dans ce type d'électrodes, une face frontale de zircone stabilisée est associée par pressage, puis frittage, à des mélanges $\text{ZrO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, avec des proportions croissantes de Cr_2O_3 lorsqu'on va de la face frontale vers la face dorsale. Cet oxyde étant conducteur jusqu'à 870°K sert de relais de courant /12 /.

Une tige d'acier inoxydable, qui traverse une chambre de refroidissement à circulation d'eau, joue le double rôle de conducteur d'amenée du courant et de conducteur d'évacuation du flux thermique (très faible dans le cas présent).

Un thermocouple chromel-alumel est placé au contact d'une des vis de fixation de la tige d'acier sur la partie arrière de la plaquette de zircone-chrome. Chaque électrode est constituée, comme l'indique la figure (50) par un ensemble de deux plaquettes.

9-3-2-2 Essai

Ce matériau a fait l'objet de deux essais de 3 heures.

La figure (51a) indique la répartition probable des températures durant ces essais, d'après les indications des thermo-couples et les conductibilités thermiques, estimées, des diverses couches.

La figure (51b) donne la caractéristique $V(I)$ en régime de générateur ; cette caractéristique est parfaitement linéaire.

Après trois heures de fonctionnement, la courbe $V(I)$ s'est déplacée parallèlement à elle-même et les performances ont sensiblement diminué.

A ce moment, la cathode est à peu près détériorée, tandis que l'anode a mieux résisté. La transformation subie par la cathode semble due principalement à un phénomène d'électrolyse / 21/.

9-3-3 Zircone stabilisée insérée dans un boîtier métallique refroidi

Comme l'ont montré divers travaux / 12 /, / 67 /, en présence de flux thermiques importants, il n'est guère possible d'utiliser les matériaux céramiques en briquettes épaisses. Dans le cas de la zircone, pour un flux thermique de 50 W/cm^2 , une température frontale de $2\,000^\circ\text{K}$ ne peut être maintenue dans une veine M.H.D. que sur des plaquettes de 4 à 5 mm d'épaisseur (le refroidissement étant effectué dorsalement). La conception de supports métalliques refroidis bridant des pièces aussi minces se heurte à des difficultés technologiques.

Il vient alors l'idée d'utiliser des inclusions céramiques profondes dans un support métallique, ce qui permet d'avoir un refroidissement pariétal des éléments céramiques. Un calcul détaillé du champ thermique effectué pour des inclusions dans des puits

cylindriques, / 12 / a montré les possibilités de cette méthode.

Les électrodes de la figure (52) sont conçues suivant ce principe. Un boîtier en cuivre est percé de trous borgnes cylindriques, dans lesquels on dépose la céramique réfractaire zircon stabilisée. Au fond et au centre de chaque trou est brasé un fil de platine destiné à réaliser la connexion électrique entre le cuivre et la partie chaude conductrice de la zircon.

Les essais effectués ont mis en évidence une émissivité électronique nettement inférieure à celle obtenue avec les types d'électrodes précédents. Ceci peut s'expliquer par le refroidissement trop important de la surface émettrice, dont seule la zone centrale est suffisamment chaude.

La caractéristique en charge est donnée par la figure (53) (courbe a_2). Le courant de court-circuit est seulement de 30 A, et la tension à vide de 110 V : cette dernière valeur traduit simplement un mauvais isolement électrique des deux parois isolantes reliant les électrodes.

Après un essai de durée en court-circuit de trois heures, on constate une érosion des céramiques des deux électrodes, plus profonde sur la cathode.

9-3-4 Ciment mixte zircon-chromite de lanthane

Des expériences utilisant le même type de support que ci-dessus ont été effectuées en remplaçant la zircon stabilisée par un ciment mixte composé de 70 % de chromite de lanthane LaCrO_3 et de 30 % de zircon ZrO_2 (proportions pondérales).

Le chromite de lanthane est un matériau conducteur de l'électricité à basse température, et dont la conductivité est de nature principalement électronique.

La caractéristique en charge obtenue, donnée par la figure (53) (courbe b_2) met en évidence un courant de court-circuit supérieur de 30% à celui obtenu avec la zircone stabilisée.

L'essai de durée en court-circuit, de deux heures, conduit à une érosion très importante.

Il apparait en conclusion que le chromite de lanthane associé à la zircone est un matériau électriquement intéressant, mais sa cohésion est insuffisante pour résister à l'abrasion par les gaz à grande vitesse. L'élaboration d'un liant céramique convenable pour ces deux substances est actuellement à l'étude au C. E. A.

9-3-5 Electrodes à pavés céramiques bridés

La structure de ces électrodes, et des parois isolantes qui leur ont été associées, est détaillée sur les figures (54) et (55) et les photos (42) et (43).

Les pavés de céramique conductrice des électrodes sont assemblés par rangées, séparées par des plaquettes de métal refroidies. Le serrage dans chaque rangée est obtenu également par des plaquettes métalliques. Les relais électriques sont constitués par des lamelles de platine-rhodié (40%) soudées au boîtier et brasées aux pavés de céramique.

En ce qui concerne les murs isolants, le principe est identique, mais les cloisonnements métalliques n'affleurent pas le long du gaz, les pavés de céramique isolante étant jointifs.

Un ensemble de deux électrodes et de deux murs isolants a été expérimenté suivant ce principe avec les matériaux suivants :

- support et plaquettes en cuivre,
- céramiques conductrices en zircone-chaux (17% à 21 % de porosité),
- céramique isolante en magnésie.

Les résultats d'essais sont encourageants, La caractéristique $V(I)$ est parfaitement linéaire figure (56). L'essai de durée en court-circuit n'a produit, en 4 heures, qu'une faible usure ; le courant de court-circuit étant resté constant pendant 3h. 30.

Les photos (44) et (45) montrent respectivement l'électrode-anode et l'électrode-cathode après usage ; la première gardant pratiquement intacts ses pavés céramiques alors que dans la seconde les phénomènes d'électrolyse ont laissé leur trace sous forme de pavés céramiques ayant perdu en profondeur et selon les isothermes 900- 950°C la zircone noire qui s'était formée.

A l'issue de ces cinq premiers essais, nous pouvions estimer que :

- le premier problème, celui du, contrôle de la température pourrait être considéré comme maîtrisé pour les structures 9-3-3 , 9-3-4 et 9-3-5.
- le second problème, celui de la reprise du courant, est également résolu par les solutions satisfaisantes. Mais celui de la lente électrolyse restait à résoudre, comme celui de la

corrosion par migration de la semence qu'il faut absolument éviter. D'autres essais, et des recherches en cours ont permis de progresser notablement et nous allons en exposer les grandes lignes.

Il faut également noter que les durées de vie annoncées pour les cinq essais cités sont obtenues dans des conditions de fonctionnement de la tuyère M. H. D. , relativement sévères en raison du fait que le comburant utilisé est de l'air très oxygénée.

Indiquons enfin, les caractéristiques de deux autres essais ultérieures avec des pavés en céramique de conduction électrique.

9-3-6 Electrodes à pavés : $\text{La CrO}_3 + \text{ZrO}_2 / \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Cr}$

Le mélange pondéral est le suivant :

50 parts en poids de La CrO_3

50 parts en poids de ZrO_2 stabilisée par 25 % en mole de Gd_2O_3 .

1 part du total précédent de chrome-métal.

La conductivité électrique mesurée en fonction de la température est améliorée par rapport aux essais précédents probablement en raison de l'introduction du chrome qui par ailleurs en améliore la résistance mécanique.

D'autre part, les essais d'électrolyse suivis de trempe, auxquels ont été soumis les échantillons, n'ont révélé aucune destruction apparente.

La paire d'électrodes de cet essai comme celle du suivant était montée comme pour l'essai 9-3-5.

Le tableau suivant donne le déroulement des essais sur la même paire d'électrodes :

Phases de l'essai Essai n°	Montée en régime sans semence	Régime nominal avec semence	Baisse de régime sans semence	Durée utile avec B= 2.7T (*)
1	10h. 02' à 10h. 48'	10h. 48' à 14h. 46'	14h. 46' à 15h. 30'	3h. 51'
2	10h. 04' à 10h. 48'	10h. 48' à 15h. 20'	15h. 20' à 16h. 00'	4h. 30'
3	11h. 26' à 12h. 18'	12h. 18' à 17h. 40'	17h. 40' à 18h. 15'	4h. 30'
4	10h. 52' à 11h. 36'	11h. 40' à 15h. 52'	15h. 52' à 16h. 32'	4h. 12'
5	9h. 42' à 10h. 30'	10h. 30' à 13h. 40'	rapide	3h. 10'
6	12h. 07' à 13h. 17'	13h. 17' à 16h. 50'	16h. 50' à 17h. 37'	3h. 28'
7	15h. 10' à 15h. 49'	15h. 49' à 19h. 47'	19h. 47' à 20h. 23'	3h. 53'
B = 2,7 tesla (champ de l'aimant)				DUREE UTILE TOTALE 27h. 34'

Les relevés périodiques de caractéristiques courant-tension ont montré que le niveau d'isolement est resté suffisant pour ne pas perturber les mesures de courant de court-circuit.

Comme dans tous les essais précédents, c'est la cathode qui est érodée, et cette fois, sur une surface étendue. L'anode par contre a relativement peu souffert.

La première série d'essais a été relativement courte : 5 heures, par contre, la deuxième série d'essais correspond à une durée totale très encourageante : 27 heures, c'est la première paire d'électrodes qui ait fonctionné aussi longtemps sur le banc 8 MW des Renardières.

9-3-7 Electrodes à pavés : ZrO_2 / CeO_2

Ces pavés composés en moles de : 75% ZrO_2
et de : 25% CeO_2

ont été formés à la presse isostatique et frittés à $1700^{\circ}C$.

Les électrodes ont subi six essais dont les caractéristiques
sont les suivantes :

Phase de l'essai Essais n°	Montée en régime sans semence	Régime nominal avec semence	Baisse en régime sans semence	Durée utile avec B= 2, 7T
1	10h. 30 à 11h. 30	11h. 30 à 15h.	15h. à 15h. 50	3h. 30'
2	13h. 55 à 14h. 45	14h. 45 à 17h. 45	17h. 45 à 18h. 30	3h. 00
3	13h. 25 à 14h. 10	14h. 10 à 17h. 40	17h. 40 à 18h. 22	3h. 30'
4	11h. 05 à 11h. 50	11h. 50 à 17h. 50	17h. 50 à 18h. 33	6h. 00
5	9h. 50 à 10h. 30	10h. 30 à 14h. 35	14h. 35 à 15h. 23	4h. 05'
6	10h. 30 à 11h. 10	11h. 10 à 17h. 35	17h. 35 à 18h. 15	6h. 25'
DUREE UTILE TOTALE				26h. 30'

Dans les deux derniers essais les électrodes sont non
seulement soumises à un régime très sévère de suroxygéna-
tion mais également, ce qui est beaucoup plus grave, les essais
se déroulent en 6 ou 7 reprises lesquelles représentent aux
départs, aux arrêts et entre deux d'entre eux les raisons
majeures de la destruction de céramiques. En effet , d'une
manière générale la montée et la descente en températures
doivent s'effectuer à raison de $300-500^{\circ}C$ /heure, surtout
avec des produits céramiques aussi faiblement conducteurs
thermiques que sont les ZrO_2 et $La CrO_3$.

Or dans notre cas on est monté en 50' -60' pour une élévation
de température de $2\ 300^{\circ}$, soit 6 à 7 fois trop vite ; et en

descente en 45', soit 10 fois.

Que ces doubles effets de contraintes thermo-mécaniques considérables aient eu lieu 6 à 7 fois au lieu d'une si l'on avait pu faire l'essai en 1 fois, c'est suffisant pour nous permettre de penser que les 27 heures totales de durée sont très en dessous de ce qu'on peut espérer dans le fonctionnement continu qui sera celui des tuyères M.H.D. des centrales thermiques. D'autre part, au cours de l'arrêt total, la semence, dont les pavés se sont imbibés sous forme de recombinaison du potassium en K_2CO_3 , s'hydrate augmente de volume et exerce des efforts de destruction mécanique contre la cohésion des grains céramiques frittés.

Le fonctionnement d'une expérience en continu avec montée et descente lentes en température ne pouvait pas avoir lieu aux Renardières, en raison du temps nécessaire, peut-être 200 à 300 heures ou plus, et le nombre de personnes qu'il aurait fallu mobiliser en équipes de 8 heures.

Aussi les chiffres de durées que nous avons indiqués n'ont d'autre signification qu'une comparaison entre elles. Quand les expérimentateurs de l'AVCO ou de l'Institut des Hautes températures de Moscou, annoncent 200 heures, il s'agit de fonctionnement en continu et cela est significatif.

Enfin la conception de nos structures d'électrodes a paru intéresser d'autres auteurs / 68 / et / 69 / qui en ont utilisé le principe dans leurs recherches respectives.

10 - NOUVELLES PERSPECTIVES POUR PAROIS ISOLANTES ET ELCTRODES DE TUYERES M. H. D.

Nous avons depuis les essais cités conçu deux types de tuyères nouvelles qui, dans l'évolution de nos idées, font suite, dans l'ordre, à celles précédemment étudiées et essayées. Depuis 1966, en effet, et jusque récemment, nous avons collaboré à l'étude de matériaux et engins thermiques (tuyères et échangeurs) pour une installation complète de conversion M. H. D. en cours d'achèvement à l'Institut Badan Jadrowych à Swierk (Pologne).

Ce travail a eu lieu dans le cadre d'un accord franco-polonais de coopération auxquels participent le C. E. A. et son homologue polonais, l'I. B. J.

Les types de tuyères nouvelles que nous allons décrire sont formées de parois d'électrodes et de parois isolantes ayant des géométries identiques (paragraphe 7-4). Elles tiennent compte des conditions que nous avons indiquées en 7-4-1 , 7-4-2 , 7-4-3 , 7-4-4 et 7-4-5.

10-1 Tuyères à bridages simples de pavés

Nous avons décrit / 62 / et / 65 / les éléments similaires d'électrodes et de parois isolantes, tels que représentées dans deux variantes dans les figures (57) et (58). Plus exactement en assemblant ces éléments, on construit des murs isolants et des parois d'électrodes segmentés.

La forme des pavés, le refroidissement latéral et le bridage ont déjà été décrits. Le refroidissement est unitaire en figure (57) alors qu'il est distribué par un tube unique en figure (58),

tube en métal -7 - mais interrompu par des joints isolants -11 - . Dans le cas des pavés d'électrodes leur face -2 -, en contact avec l'étain, est rainurée de manière à permettre la régénération éventuelle d'une ZrO_2 partiellement ionique par un courant d'air plus ou moins oxygéné. Cela n'est pas nécessaire dans le cas des pavés isolants qui ne sont donc pas rainurés.

Des deux côtés d'un pavé élémentaire - 1 - on trouve dans l'ordre, dans la figure (57) d'abord :

- une plaquette en cuivre -6- assurant un bon refroidissement latéral et la transmission de chaleur au boîtier refroidi -7-.
- une plaquette en acier inoxydable fendue -5- qui se soumet élastiquement aux déformations thermiques de la face chaude du pavé.
- une plaquette en céramique isolante frittée (MgO ou $Sr ZrO_3$) -4-, assurant l'isolation entre deux éléments complets identiques.
- Ces éléments sont encastrés dans un isolant électrique -8- en métal -12-. Les passages d'eau qui font également office de prises de courant sont annulairement isolés dans la traversée de 12.

Dans la figure (58) où le passage d'eau (désionisée) est commun à un ensemble d'éléments, les prises de courant seront disposées entre -7- et -12- avec les mêmes précautions dans la traversée de -12-. L'élasticité d'un ensemble est assuré par des plaquettes laminées cuivre-acier inoxydable -5- et -6- dont les parties en contact avec les céramiques -1- et -4- sont en cuivre (bon conducteur thermique) alors qu'elles sont associées par laminage à de l'acier inoxydable qui est élastique. Les dilatations des céramiques en face chaude se répartissent, élément par élément, sur l'élasticité

du dispositif décrit.

De tels assemblages constituent des parois d'électrodes ou d'isolants complètes, Elles doivent assurer une bonne tenue thermique et mécanique de tuyères à surface de grandes dimensions ainsi qu'une isolation de longue durée entre éléments.

Nous avons expérimenté trois paires d'éléments-isolants et trois paires d'éléments-électrodes formant une petite tuyère d'essai sur un banc de 100 KW installé dans notre laboratoire à Saclay. La section de la tuyère était de 25 x 25 mm, et nous avons appliqué une tension permettant une densité de courant de 1 Amp./cm².

Les pavés conducteurs essayés étaient successivement en ZrO_2/CaO , ZrO_2/Y_2O_3 et $La CrO_3 + ZrO_2/Gd_2O_3$ (paragraphe 9-3-6).

Les effets d'électrolyse par ordre décroissant apparaissaient sur la ZrO_2/Y_2O_3 , la ZrO_2/CaO et le mixte $La CrO_3 + ZrO_2/Gd_2O_3$ sous forme de noircissement plus ou moins prononcé à l'issue de 3 essais de cinq heures chacun.

Mais la corrosion par migration de la semence, dans les pavés par les bords plus froids -6- en cuivre refroidi sont apparus sous la forme des figures (29) et (30). De plus des courants de fuite se sont manifestés dans les espaceurs vers la quatorzième heure des essais et semblaient croître.

Il demeurerait évident que le problème des espaceurs devenait aussi prédominant que celui de la nature de conduction des céramiques, et qu'il fallait nécessairement chercher des solutions.

10-2 Tuyères à espaceurs isolés par courants gazeux et à bridage compensé.

Dans l'étude de la tuyère-générateur de 3 MW thermiques qui a été étudiée au C. E. A. pour l'installation de l'I. B. J. à Swierk (Pologne) nous avons apporté les modifications relatives à nos dernières observations.

Les figures (59) et (60) montrent respectivement /66/:
une perspective de paroi isolante de M. H. D. / 64 / et
une perspective d'électrodes M. H. D. / 63 /.

Nous nous sommes attachés dans les deux cas à créer les conditions d'isolation entre éléments que nous n'avions pas réussi précédemment (paragraphe 10-1), ainsi que d'empêcher la migration de la semence par les contacts chauds céramiques-bridages métalliques. Enfin, nous avons conservé ou transformé les dispositifs ayant prouvé antérieurement leur efficacité.

La céramique isolante -a- de paroi isolante (figure 59) est formée de lamelles (MgO ou Sr ZrO_3) jointes par un ciment de même nature ; ce découpage évitant la fracturation ultérieure due aux chocs thermiques. Les parois élémentaires ainsi constituées sont latéralement bridés, dans l'ordre : par un laminé acier inoxydable-cuivre dont le premier métal -h- pouvant opérer entre 950 et 1000°C empêcherait la semence de se liquéfier et de migrer dans les céramiques alors que le second -i- en étroit contact avec lui et le boîtier refroidi -f- assurerait sa fonction d'écoulement de chaleur.

L'espaceur isolant céramique (MgO ou Sr ZrO_3) est serré entre les brides extrêmes -h- de deux éléments isolants par

l'intermédiaire d'une tôle ondulée mince en acier inoxydable dont les sillons ouverts vers l'écoulement des gaz chauds sont alimentés sous faible pression par de l'air insufflé depuis des entailles -k- ménagées dans les brides -h- en acier inoxydable. Les tôles ondulées minces jouent le rôle de compensatrices de dilatations des céramiques des faces chaudes, et le soufflage d'air crée un rideau gazeux supplémentaire empêchant la semence alcaline de se déposer dans la zone des espaceurs.

L'isolation électrique nécessaire surtout dans le sens du courant M. H. D. engendré (lequel est dirigé à l'horizontale au dessus du plan de la figure), est également ménagée mais sans espaceurs et avec des tôles ondulées -c- à air soufflé, dans le sens perpendiculaire au courant.

Dans la figure (60), la céramique conductrice (zircons à conduction électronique, $\text{La CrO}_3 + \text{ZrO}_2$ / terres rares, ou La CrO_3 diversement associée) est en -d- et serrés des deux côtés avant bridage métallique entre deux éléments lamellaires -c- en céramique résistant à la semence alcaline liquide (MgO ou Sr ZrO_3 ou possiblement CaO électro-fondue).

Nous avons ajouté ces éléments lamellaires pour éviter que les isothermes figurés en (30) ne coupent dans l'axe des abscisses en face chaude la céramique à conduction électronique. Celle-ci, en effet, demande une étude et une mise au point telles que, lui éviter d'avoir également à résister à la corrosion de la semence alcaline liquéfiée pourrait laisser le choix à plus d'une solution.

Nous avons donc prévu, pour les électrodes et les parois isolantes des espaceurs isolants par la céramique dont ils sont constitués et le soufflage d'air latéral empêchant les dépôts

de semence liquéfiée ; ce soufflage étant ménagé dans des tôles ondulées en acier inoxydable qui compensent la dilatations des faces chaudes. De plus, les bridages en zone chaude sont en aciers inoxydables qui, en fonctionnant à 950° - $1\ 000^{\circ}$ C (par refroidissement régulé), évitent la condensation de la semence. Enfin les éléments lamellaires dont les joints chauds avec les tôles ondulées et les espaceurs prévus à 1000° C sont, par contre, à $1\ 400$ - $1\ 500^{\circ}$ C dans les joints chauds avec la céramique à conduction électronique, lui évitant ainsi toute migration de semence éventuellement possible, à la limite, vers 1000° C.

Le problème des calculs thermiques assurant ces conditions n'est pas aisé et il est actuellement en cours au C. E. A., en vue de fixer les dimensions des divers éléments constituant la tuyère en fonction des paramètres des matériaux et de ceux concernant le générateur de 3 MW en opération.

11 - CONCLUSIONS.

Au terme de cette étude que nous avons réalisée au C. E. A. dans le laboratoire des hautes températures de la section M. H. D. et au bureau d'études des S. P. A. ; dont les essais ont eu lieu sur un banc expérimental de 500 Kw à l'I. F. P. , une installation de 8 Mw à l'E. D. F. et une petite veine de 100 KW dans le laboratoire cité, nous avons pu la poursuivre dans le cadre de l'installation de 3 MW de l'I. B. J. à Swierk (Pologne) selon nos dernières conceptions.

Enfin, les laboratoires du C. N. R. S. de Bellevue (Mme. ANTHONY) et de Montlouis-Odeillo (M. M. FOEX) ont étroitement coopéré avec nos propres travaux sur la physico-chimie des matériaux.

Nous nous sommes attachés à résoudre successivement d'abord les conditions initiales qui apparaissaient pour le fonctionnement correct d'une tuyère-générateur M. H. D. C'est-à-dire qu'il a fallu en premier, faire un choix entre parois froides et parois chaudes.

Cette seconde alternative fut choisie quand nous fûmes convaincus par l'expérience de l'impossibilité de réaliser de longues durées avec des parois froides.

Ayant ensuite sélectionné des matériaux pour les électrodes et les parois du générateur, nous nous sommes heurtés au seuil de température (2000°K environ) qu'il ne fallait pas dépasser pour conserver l'isolation des isolants et éviter de perdre les matériaux par vaporisation plus ou moins lente.

Les problèmes de faces frontales chaudes à température régulée ont été abordés et solutionnés par des structures qu'il a fallu modifier pour des raisons qui sont apparues par la suite.

Les questions d'amenées de courant froides et des relais électriques ont été pratiquement résolues dans chacune de nos solutions.

Puis nous avons rencontré les phénomènes d'électrolyse par passage du courant continu engendré par M. H. D. dans les céramiques à conduction ionique. Nous y avons engagé une recherche systématique en nous limitant aux ZrO_2 /terres rares, aux chromites de lanthane additionnées de ZrO_2 /terres rares ou d'éléments retardateurs de vaporisation, et à certaines spinelles conductrices.

Les problèmes de corrosion par la migration de semence alcaline, associaient leurs effets à l'interruption d'isolation que cette semence créait dans les espaceurs séparant entre eux les

éléments isolants ou entre eux les éléments électrodes.

Nous avons dû pallier ces effets par une technologie spéciale où la température plus élevée des bridages, le soufflage de l'air et l'adjonction de lamelles supplémentaires apparaissent devoir contribuer à accroître très sensiblement la durée des tuyères-générateurs sans que les courts-circuits en interrompent le fonctionnement.

La poursuite de ces recherches qui embrassent la physico-chimie et la technologie des hautes températures exige des moyens considérables: en disciplines, en équipes, appareillages et installations, ainsi qu'une continuité dont nous n'avons pu disposer.

Il n'en demeure pas moins que nous avons pu retirer au cours de ce travail un enseignement et des contacts très vastes dont nous lui sommes grandement redevable, que nous espérons mettre à profit dans d'autres domaines de la technologie des hautes températures, et tels qu'ils nous apparaissent d'ores et déjà.

LISTE DES SYMBOLES

A	Facteur de diminution de la densité de puissance à cause de l'effet Hall.
K	Facteur de charge $= \frac{\text{résistance du gaz}}{\text{résistance du gaz}}$
σ_g	Conductibilité électrique du gaz (mho/m)
u	Vitesse du gaz (m/s)
B	Induction magnétique (Vs/m^2)
P	Densité de puissance extraite (W/m^3 ,)
g	Densité du gaz (kg/m^3 ,).
Re	Nombre de Reynolds $\frac{guD}{\mu}$
D	Diamètre hydraulique (m)
μ	Viscosité (kg/ms).
Pr	Nombre de Prandtl $\frac{3600 C_p \mu}{\lambda}$
C_p	Chaleur spécifique (kcal/kg. deg).
λ	Conductivité thermique (kcal/m. h. deg).
ξ_g	Coefficient d'émissivité totale du gaz à la température T_g .
ξ_g''	Coefficient d'émissivité total du gaz à la température T_p .
ξ_p	Coefficient d'émissivité total de la paroi.
T_g	Température du gaz.
T_p	Température de la paroi
q_c	Flux convectif ($kcal/m^2 \cdot h$).
q_r	Flux radiatif ($kcal/m^2 \cdot h$).
a, b ; e	Dimensions caractérisant l'électrode à plaquettes (figure 22)
d, H	Dimensions caractérisant l'électrode à alésages (figure 24)

r, z Coordonnées du cylindre céramique de la figure 24.

T_m Température du métal.

J_0, J_1 Fonctions de Bessel.

α_n Les racines de la fonction J_0 .

h coefficient de transfert thermique par convection ($\text{kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{deg}$).

BIBLIOGRAPHIE

- / 1 / RICATEAU P. et YEROUCHALMI D.
"Les hautes températures en conversion d'énergie par MHD"
à paraître dans la nouvelle édition :
Les hautes températures en chimie (P. LEBEAU & F. TROMBE)
MASSON & Cie éditeurs.
- / 2 / MILLET J. et YEROUCHALMI D.
"Les matériaux utilisables en conversion MHD" pp. 35-36
La production d'électricité par conversion MHD
Sciences et Techniques du pétrole I.F.P. Vol. XXII
Juin-Juillet 1967
- / 3 / ANTHONY A. M. et FOEX M.
Isolants et conducteurs pour veine MHD
Communication SM 74/67 - 3ème Colloque International sur
la production MHD - Salzbourg 4-8 juillet 1966
- / 4 / NOVACK M. E. et BROGAN T. R.
"Advanced Energy Conversion"
Vol. 5, pp. 95-102 - Pergamon Press - 1965
- / 5 / HEURTIN J. et de MONTARDY A.
"Comportement d'électrodes métalliques dans une tuyère MHD
à cycle ouvert"
Communication SM 74-79 - 3ème Colloque International sur
la production MHD - Salzbourg 4-8 juillet 1966
- / 6 / REKOV A. I., ROMANOV A. I. et IVANOV A. B.
"Etude des processus d'interaction entre un métal réfractaire
et un écoulement de gaz dans une tuyère de générateur
MHD".
Communication SM 74/228 - 3ème Colloque International sur la
production MHD - Salzbourg 4 - 8 juillet 1966
- / 7 / NAGHIRO A. et Alli
"Préparation et essais de matériaux pour parois et électrodes
de tuyères MHD".
Communication 74/130 - 3ème Colloque International sur la
production MHD - Salzbourg 4 - 8 juillet 1966.

- / 8 / ASQUIEDGE M. , BUISSON N. et MILLET J.
"Céramiques isolantes à haute température pour tuyère MHD"
Bulletin de la Direction des Etudes et Recherches de l'E. D. F.
Série B - n° 3 p. 79.88 - 1969
- / 9 / YEROUCHALMI D. - ANTHONY A. M. et FOEX M.
"Etude d'une réalisation de parois isolantes chaudes à température de surface régulée pour tuyère de conversion MHD en cycle ouvert.
"International Society Energy conversion Engineering conference"
Miami(U. S. A.) Août 1967
- / 10 / KRÖGER
The Chemistry of imperfect crystals
North. Holland
- / 11 / PERICART J. et DUBOIS A.
"Etude et essais d'électrodes pour tuyère de conversion MHD"
Communications 74/65 - 3ème Colloque International sur la production MHD - Salzbourg 4 - 8 juillet 1966
Brevet AVCO 1.392.895 - HO₂n du 8.2.1965
- / 12 / WANG R. et YEROUCHALMI D.
"Electrodes et parois à températures de faces frontales structuralement déterminées pour générateurs MHD à cycle ouvert"
rev. Hautes Températures et Réfractaires t.3 - 1966 p. 205-214
- / 13 / YEROUCHALMI D.
"Electrode à structure composite pour générateur M. H. D. à cycle ouvert"
Brevet C. E. A. 18 235 du 25.5.1965
- / 14 / LOUIS J. F. AVCO Corporation
"High temperature Anisotropic nonconsumable electrode"
Brevet U. S. A. 3.274.408 du 20 Septembre 1966
- / 15 / BURKHARD K. A. V. C. O. Corporation
"Electrode Structure for a MHD device"
Brevet U. S. A. 3.397.331 du 13 Août 1968

- / 16 / TENO J. - LOUIS J.F. - WESTRALL & BROGANT R.
"Long duration electrodes for open cycle M. H. D. generators"
3th symposium on the Engr. Aspects of M. H. D.
Stanford Univ. - Mars 1967
- / 17 / GELLER
"The development of high temperature heaters on the basis
of Zr O₂"
Journal of the American Ceramic Society - 1941
- / 18 / Brevet SIEMENS n° 1.421.257 - H. O₂n du 8.11.1965
- / 19 / Brevet SIEMENS n° 1.421.072 - H. O₂n du 2.11.1965
- / 20 / (6) PARISOT (J) - Thèse p. 42, Paris 1950
- / 21 / (7) MILLET (J) et GUILLOU (M.) - B.F. n° PV
65 284 - 13 juin 1966
- / 22 / WEININGER (J. L.) et ZEMANY (P. D.) - J.
Chem. Phys. 1954 , 22 , 1468-1470
- / 23 / BERANGER (G.) DESMARESCAUX (P) et LACOMBE (P)
C.R. Acad. Sci. 1964, 259 , 1961
- / 24 / GUILLOU (M.) MILLET (J) ASQUIEDGE (M) BUSSON (N)
JACQUIN (M) et PALOUS (S)
C.R. Acad. Sci. 1966, 262, 616-619
- / 25 / YEROUCHALMI D.
"Essais de matériaux et structures constitutifs d'une tuyère
expérimentale de 20 MW pour conversion MHD en cycle ouvert"
Communication SM 74/144 - 3ème Colloque International sur
la production MHD - Salzbourg 4 - 8 juillet 1966
- / 26 / ELSTON J. et Alii.
"Etude des propriétés électriques des zircons frittés et du
chromite de lanthane à haute température, en vue de leur utili-
sation comme électrodes MHD".
Communication SM 74/152 - 3ème Colloque International sur
la production MHD - Salzbourg 4-8 Juillet 1966

- / 27 / ANTHONY A. M. et YEROUCHALMI D.
"Nouvelles céramiques à partir de zircon monoclinique"
Royal Society M. H. D. Meeting - Londres 4 Novembre 1965.
- / 28 / GUILLOU M. et MILLET J.
"Critères électrochimiques de choix de matériaux d'électrodes
M. H. D. - Recherche expérimentale d'une zircon à
conduction électronique"
Communication SM 74 /77 - 3ème Colloque International
sur la production M. H. D. - Salzbourg 4-8 juillet 1966
- / 29 / V. G. GORDON - E. G. SPIRIDONOV
Etude des propriétés électriques du chromite de lanthane
et des céramiques en dérivant.
- / 30 / ANTHONY A. M. , BENEZECH G. , CABANNES F.
FAUCHER M. , FOEX M, VUTIEN LOC et
YEROUCHALMI D.
"Lanthanum chromite : new properties"
Third international symposium
Asilomar , Californie (U. S. A.) - Août 1967
- / 31 / AUBIN G, YEROUCHALMI D.
"Eléments chauffants par conduction d'électricité
depuis la température ambiante jusqu'aux environs
de 2000° C $\pm$ 50° C

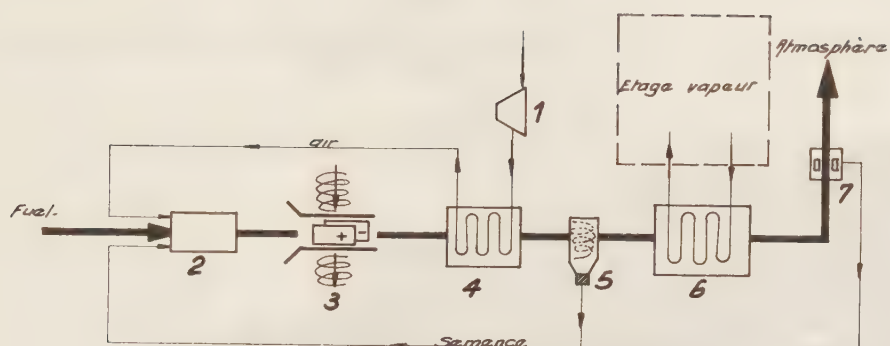
Brevet C. E. A. en cours de dépôt
- / 32 / W. H. McADAMS - Transmission de la chaleur
Dunod 1961
- / 33 / A. V. CHECHETKIN - High Temperature Heat Carriers
Pergamon Press 1963
- / 34 / R. WANG - Rapport PA IGn/RT 335 (C. E. A.)
1965

- / 35 / J. F. LOUIS, J. LOTHROP et T. R. BROGAN
AVCO - Everett Res. Report 145, 1963
- / 36 / J. PONCELET -
Rapport PA. IGn/RT 214 (CEA / IFP) 1963
- / 37 / Note au Symp. Int. MHD Paris (EDF) 1964
- / 38 / G. KLEIN, P. DUBOIS et G. NOCTON
Symp. Int. MHD Paris 1964, Comm. n° 91
- / 39 / J. PERICART
Structure d'une centrale avec un générateur MHD, note EDF.
- / 40 / D. YEROUCHALMI
Symp. Int. MHD Paris 1964, Comm. n° 75
- / 41 / P. RICATEAU et P. ZETTWOOG
4 th Symp. on Eng. Aspects of MHD, Berkeley, 1963
- / 42 / R. WANG
Rapport PA IGn/RT 339 (CEA) 1965
- / 43 / PERICART J. et YEROUCHALMI
"Comportement d'électrodes à faces frontales en céramique
électriquement conductrice sur le banc d'essai de 8MW des
Renardières"
Communication 74/63 - 3ème Colloque International sur la
Production MHD - Salzbourg - 4-8 Juillet 1966
- / 44 / JACQUIN M et PHILIPPE J.
"Etude sur banc d'essais de céramiques conductrices de
l'électricité à haute température".
E. D. F. Bulletin de la Direction des Etudes et Recherches
Série B - N° 3 1966 p. 57-66
- / 45 / YEROUCHALMI D.
"Matériaux, structures et veines d'essais de matériaux pour
conversion M. H. D. à cycle ouvert.
Symposium Int. prod. M. H. D. Paris 6-11/7/1964 - n° 75

- / 46 / Monique PEREZ Y JORBA, Gilbert TILLOCA, Robert COLLONGUES (Laboratoire de Vitry du C.N.R.S.)
Sur la structure et les propriétés du zirconate de strontium.
Etude du diagramme d'équilibre $ZrO_2 - SrO$. Extension de l'étude
d'autres systèmes $MO_2 - M'O$. Symposium sur la conversion
d'énergie MHD - Paris, juillet 1964. Symp. In prod. M.H.D.
Paris 6-11 -1964 - Comm. 78
- / 46 Bis / Anne-Marie ANTHONY : (Laboratoire des Echanges Thermiques
Bellevue du C.N.R.S.)
Mesure de la conductibilité électrique de quelques oxydes pour
MHD - Symposium sur la conversion d'énergie MHD,
Paris, juillet 1964.
- / 47 / YEROUCHALMI D.
"Eléments électriquement et thermiquement isolants pour tuyère
de conversion d'énergie par effet MHD".
Brevet C.E.A. n° 87.889 du 16.12.1966
- /48/ ANTHONY A.M., FOEX M. et YEROUCHALMI D.
"Matériau céramique conducteur d'électricité. Procédé de
fabrication et applications".
Brevet C.E.A. n° 37.150 - 3/11/1965
- / 49 / BOUILLON B., D'ALBIS A. et YEROUCHALMI D.
"Electrode et son procédé de fabrication"
Brevet C.E.A., I.F.P. n° 18.237 25/5/1965
- / 50 / D'ALBIS A, BOUILLON B, BOURRASSE A., ELSTON J. et
YEROUCHALMI D.
"Electrode et son procédé de fabrication"
Brevet C.E.A., I.F.P. n° 61.379 12/5/1966
- / 51 / ANTHONY A. M. et YEROUCHALMI D.
"Matériau céramique conducteur électriquement et son procédé
de préparation".
Brevet C. E. A. n° 54 359 21/3/1966
- / 52 / FOEX M. et YEROUCHALMI D.
"Matériau céramique réfractaire notamment pour électrode
devant fonctionner à haute température"
Brevet C. E. A. n° 95 514 17/2/1967

- / 53 / YEROUCHALMI D.
"Pièce céramique pour électrode de générateur M. H. D. "
Brevet C. E. A. n° 137 311 24/1/1968
- / 54 / YEROUCHALMI D.
"Céramique pour électrode de générateurs M. H. D. "
Brevet C. E. A. n° 137 310 24/1/1968
- / 55 / ROUANET A. et YEROUCHALMI D.
"Matériau céramique conducteur de l'électricité"
Brevet C. E. A. n° 141 163 23/3/1968
- / 56 / ROUANET A. et YEROUCHALMI D.
"Matériau céramique réfractaire, notamment pour électrodes devant fonctionner à haute température"
Brevet C. E. A. n° 141 161 23/2/1968
- / 57 / DEVIME R. et YEROUCHALMI D.
"Electrode composite et convertisseur M. H. D. utilisant une électrode de ce type"
Brevet C. E. A. I. F. P. n° 943 491 1/8/1963
- / 58 / YEROUCHALMI D.
"Electrode composite pour convertisseur M. H. D.
Brevet C. E. A. n° 980 392 2/7/1964
- / 59 / YEROUCHALMI D.
"Paroi isolante à structure composite pour générateur MHD
Brevet C. E. A. n° 18 234 25/5/1965
- / 60 / DUMONT P, PARROT R. et YEROUCHALMI D.
"Procédé de soudage par diffusion et accrochage mécanique sous les effets associés d'une température élevée et d'une haute pression".
Brevet C. E. A. n° 121 237 15/9/1967
- / 61 / YEROUCHALMI D.
"Electrode composite pour tuyère de conversion M. H. D.
Brevet C. E. A. n° 54 572 22/3/1966

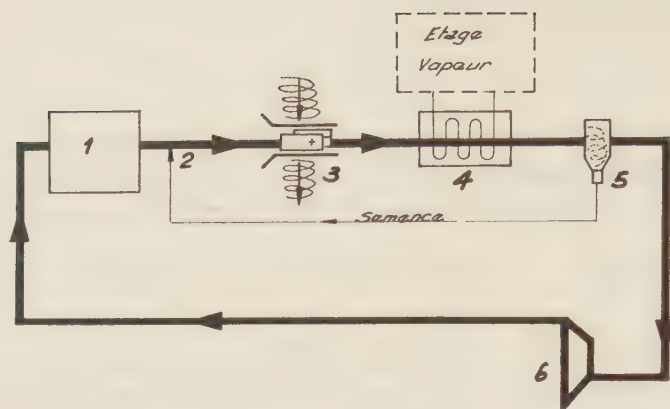
- / 62 / BLATTMAN H et YEROUCHALMI D.
"Electrodes et parois isolantes segmentées pour tuyère MHD
Brevet C.E.A. n° 117 456 9/8/1967
- / 63 / BLATTMAN H, JAVELLAUD J. et YEROUCHALMI D.
"Electrode d'appareil M. H. D. insensible à l'action d'une
semence alcaline"
Brevet C.E.A. n° 7010 731 25/3/1970
- / 64 / BLATTMAN H, JAVELLAUD J. et YEROUCHALMI D.
"Parois composites d'appareils M. H. D. "
Brevet C.E.A. n° 7010 732 25/3/1970
- / 65 / YEROUCHALMI D.
"New design and materials for electrodes and insulating
walls in a M. H. D. generator channel".
9th symp. on Eng. aspects of M. H. D.
TULLAHOMA (Tennessee) USA Mars 1968
- / 66 / BRZOZOWSKI W, YEROUCHALMI D., BLATTMAN H
et SKIBICKI T.
" 3 MW Channel for MHD open cycle generation with variable
section"
11th symp. on Eng. aspects of MHD
Caltech - Pasadena California U.S.A. Mars 1970
- / 67 / PERICART J.
"Les conditions de récupération des pertes pariétales dans
une installation MHD en cycle ouvert"
Symp. Int. M. H. D. Paris Juillet 1964
N° 96
- / 68 / KLEIN G. et de SIMONE J. C.
"Banc d'essais de conv. M. H. D. en régime subatmosphérique
et supersonique"
Entropie Mai-Juin 1967 p. 42
- / 69 / PERICART J. et de SIMONE J. C.
"Réalisations et expérimentations des convertisseurs M. H. D.
à cycle ouvert"
Entropie Mai-Juin 1967 p. 35



- Figure 1 -

Schéma simplifié d'une centrale MHD à cycle ouvert

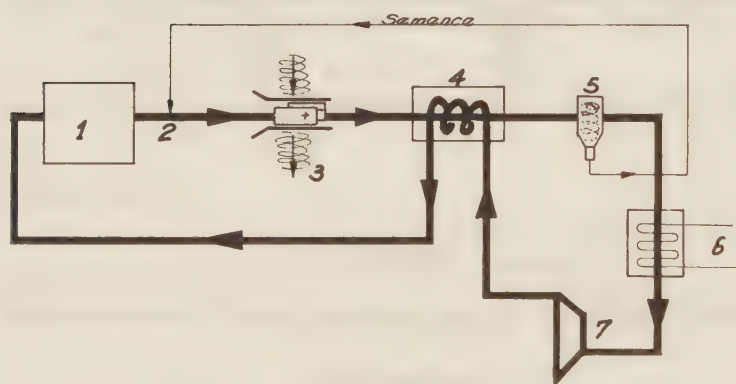
- 1 - compresseur
- 2 - chambre de combustion
- 3 - convertisseur MHD
- 4 - échangeur de chaleur
- 5 - désseminateur
- 6 - chaudière à vapeur
- 7 - dépoussiéreur



- Figure 2a -

Schéma simplifié d'une centrale MHD à cycle fermé avec étage vapeur

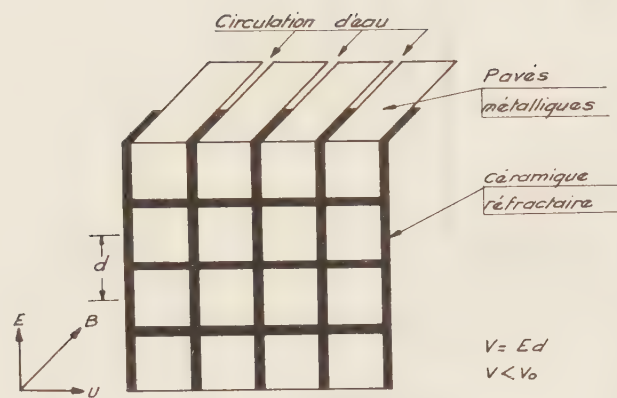
- 1 - source chaude
- 2 - injection de semence
- 3 - convertisseur MHD
- 4 - échangeur
- 5 - désséminateur
- 6 - compresseur



- Figure 2b -

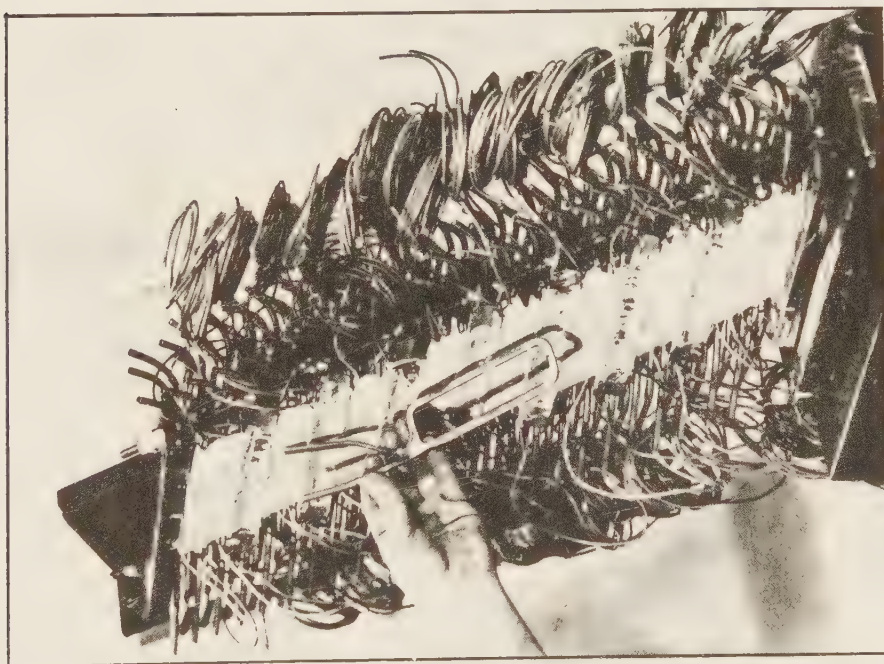
Schéma simplifié d'une centrale MHD à cycle fermé avec récupération

- 1 - source chaude
- 2 - injection de semence
- 3 - convertisseur MHD
- 4 - échangeur récupérateur
- 5 - désséminateur
- 6 - source froide
- 7 - compresseur



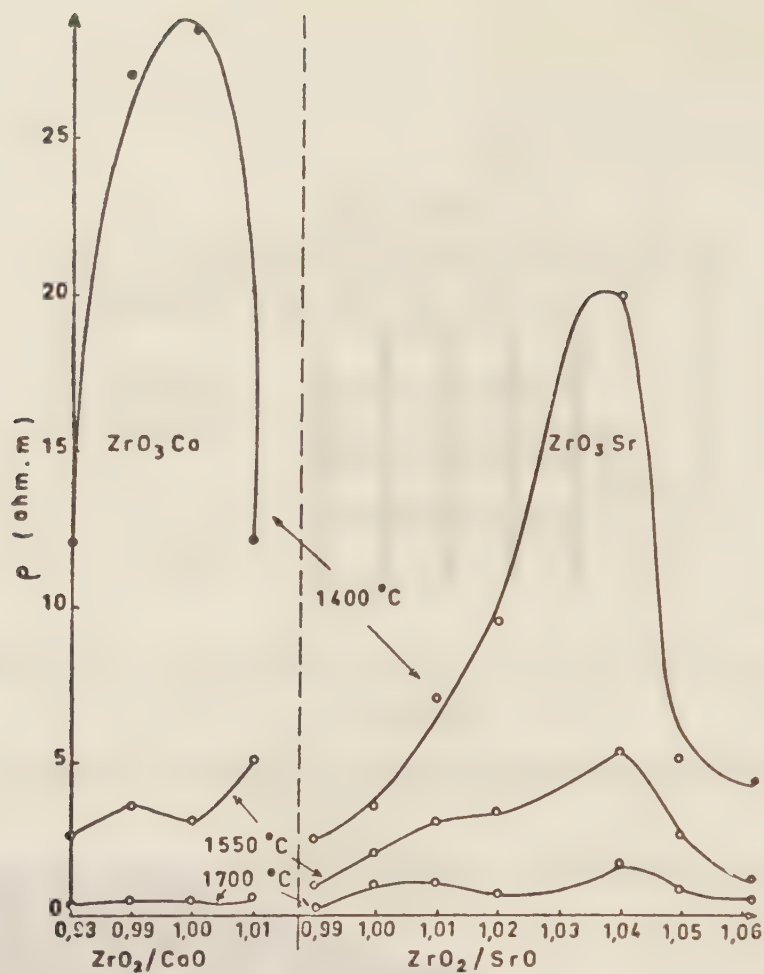
- Figure 3 -

Principe des murs pavés refroidis par circulation interne d'eau



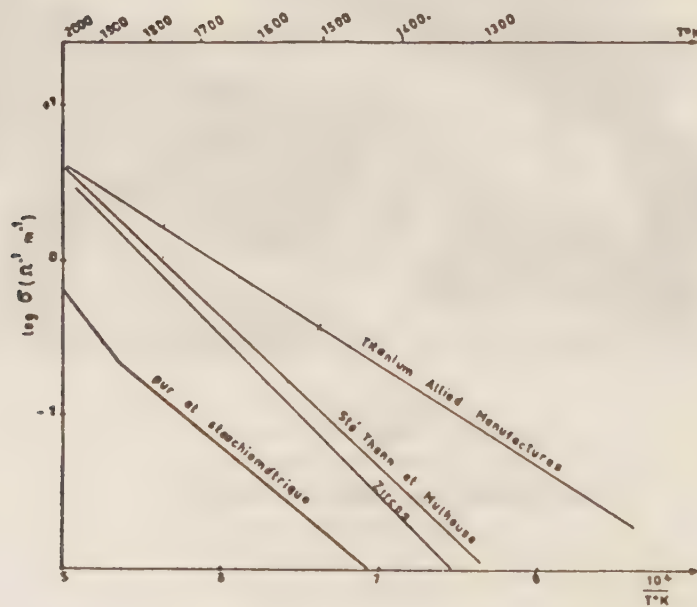
- Figure 4 -

Tuyère de hall C.E.G.B.



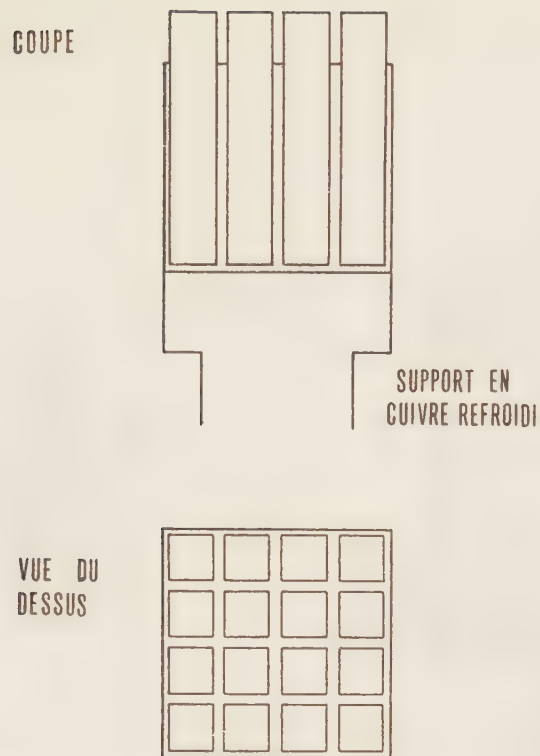
- Figure 5 -

Influence de la stoechiométrie sur la résistivité des isolants



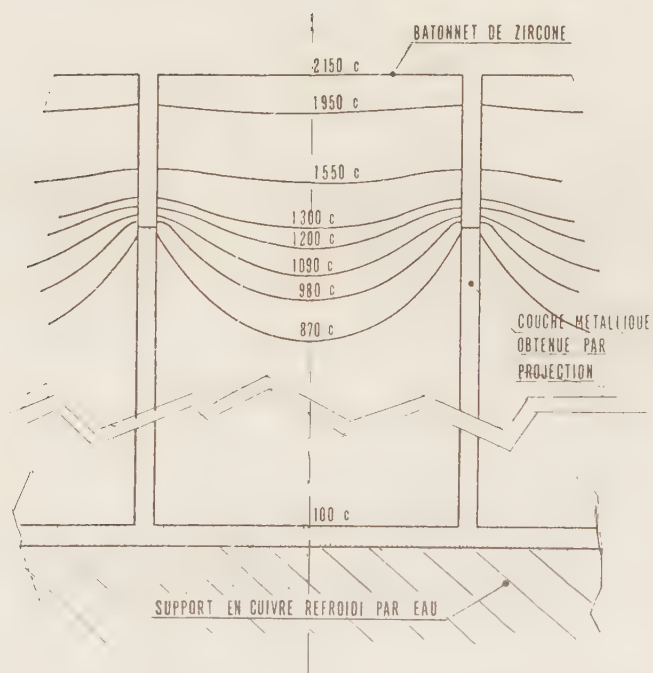
- Figure 6 -

Conductibilité électrique de ZrO_2 - SrO de diverses provenances



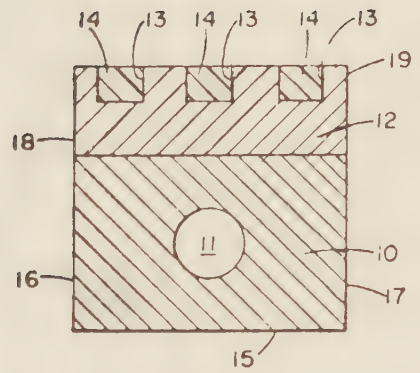
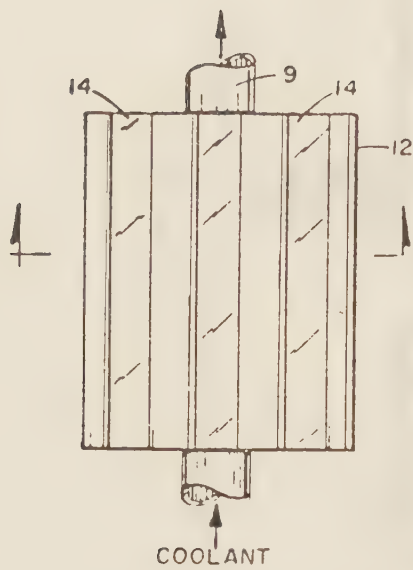
- Figure 7 -

Schéma de 1" "électrode batonnet"

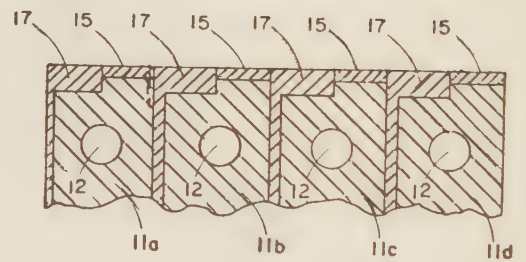
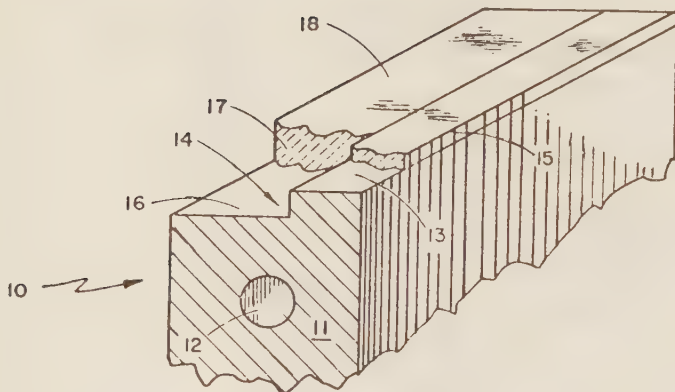


- Figure 8 -

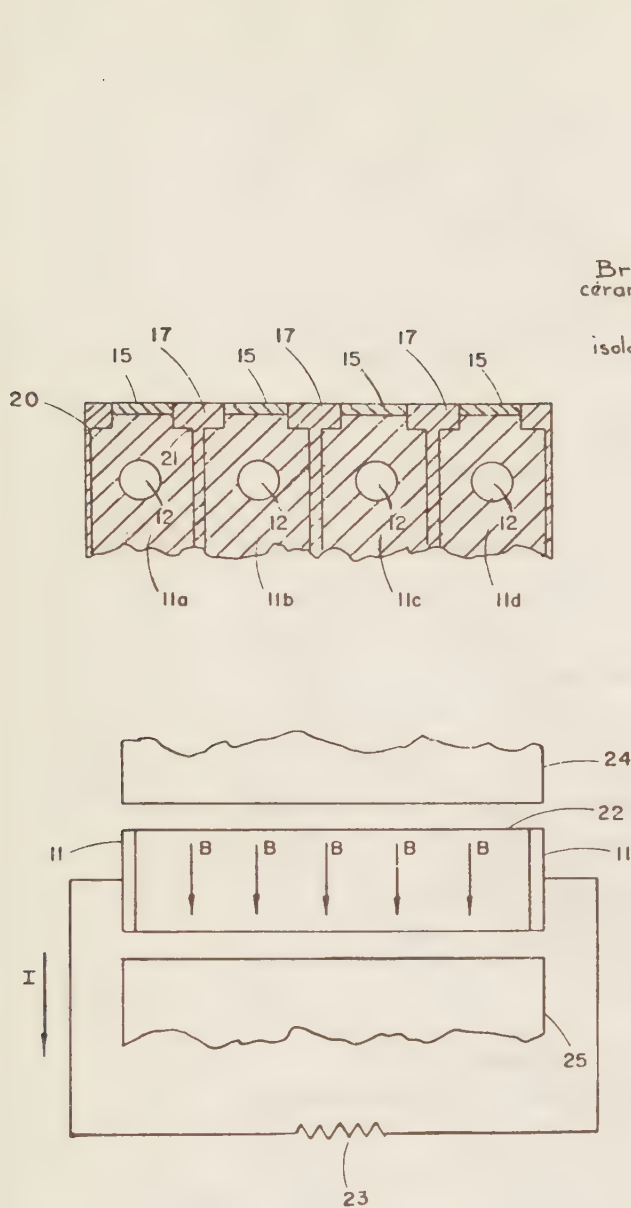
Position des isothermes dans la céramique



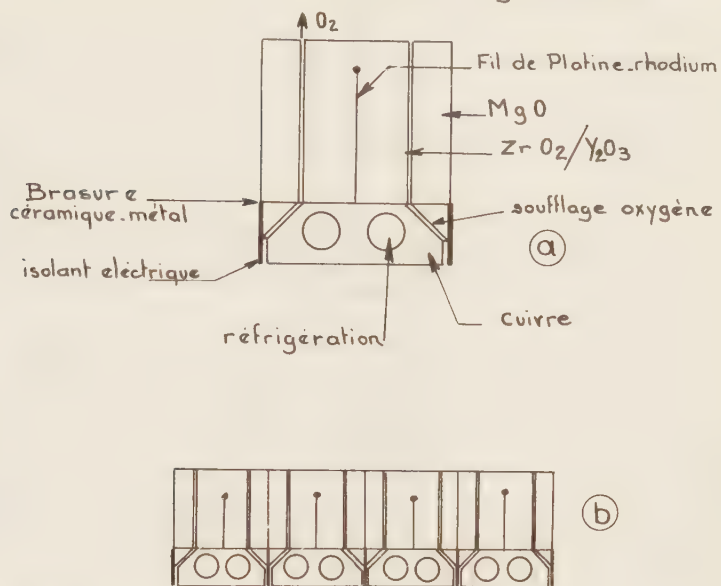
- Figure 9 - Figure 10 -
Electrodes MHD J.F.LOUIS (AVCO)



- Figure 11 - Figure 12 -
Electrodes MHD K.BURKHARD (AVCO)



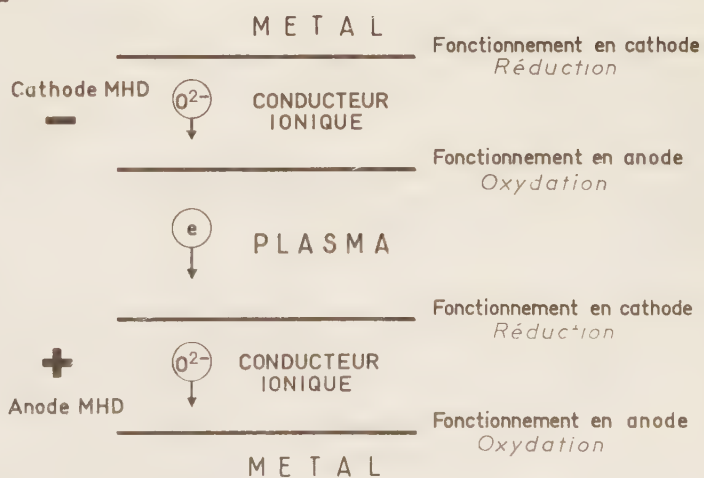
- Figure 13 - Figure 14 -



Jeu de 4

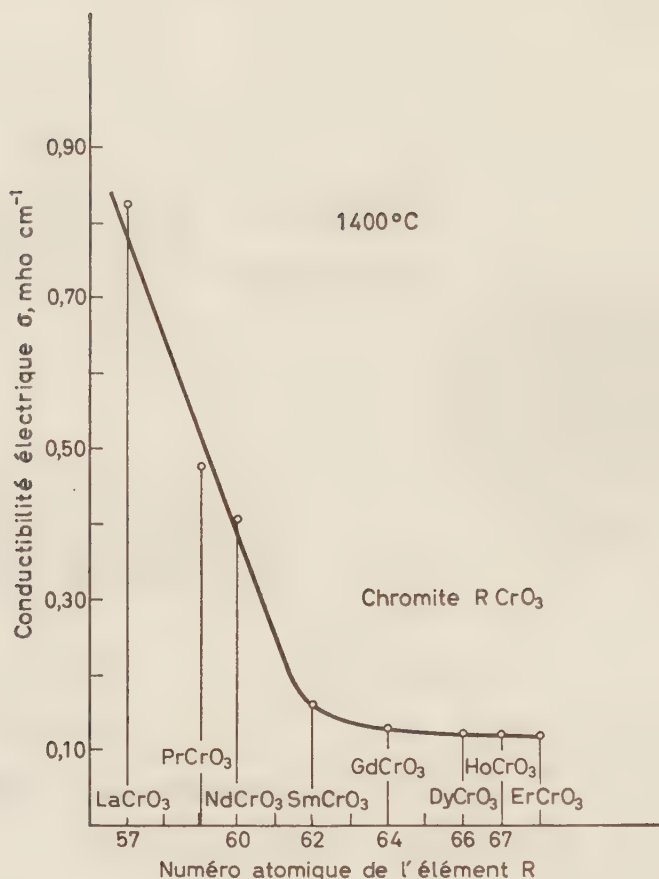
- Figure 15 -

Electrodes du Dr IVANOV (URSS)



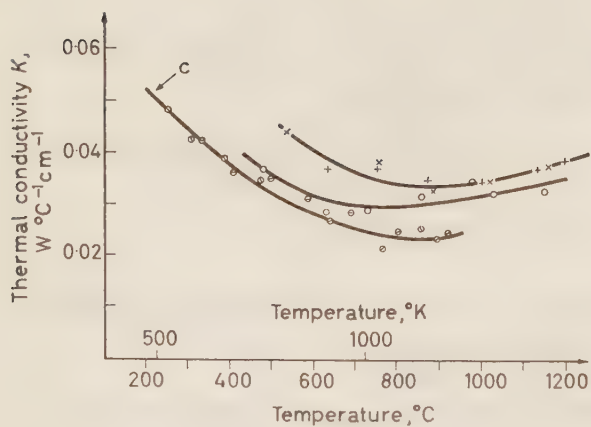
- Figure 16 -

Schéma électrochimique de l'ensemble cathode
MHD-plasma, plasma-anode MHD



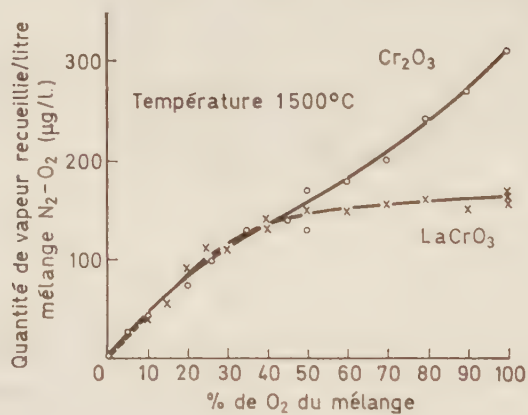
- Figure 17 -

Numéro atomique de l'élément R
Conductivité électrique des chromites de terres rares



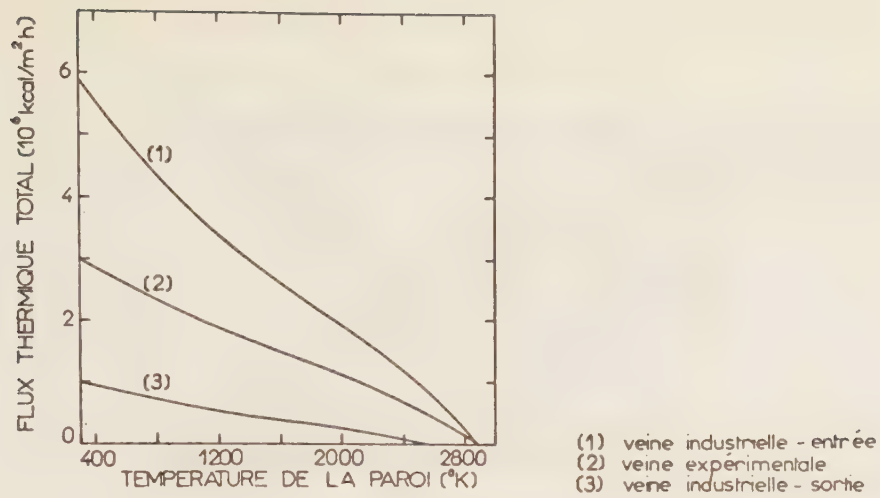
- Figure 18 -

Conductivité thermique



- Figure 19 -

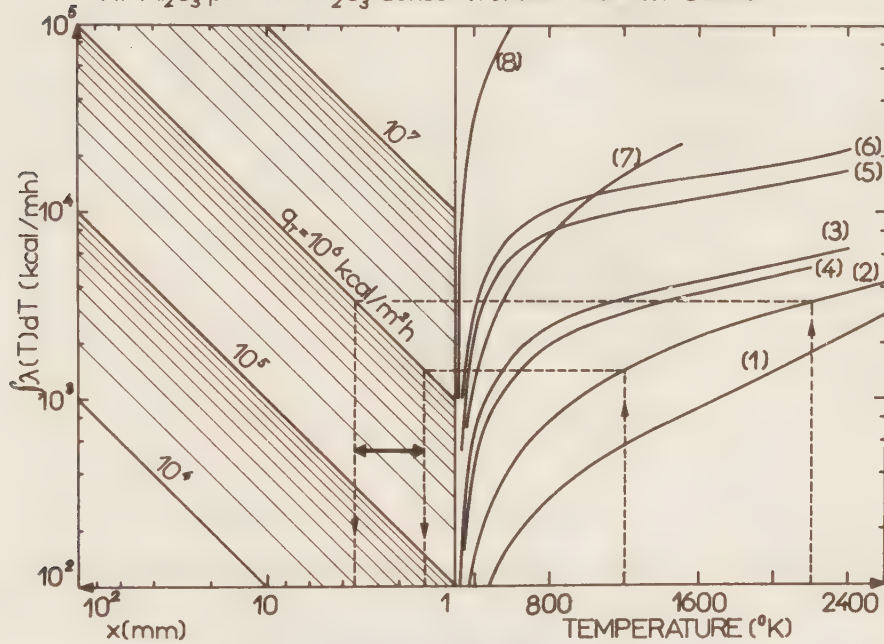
Influence de la teneur en oxygène
sur la vitesse de vaporisation de LaCrO_3



- Figure 20 -

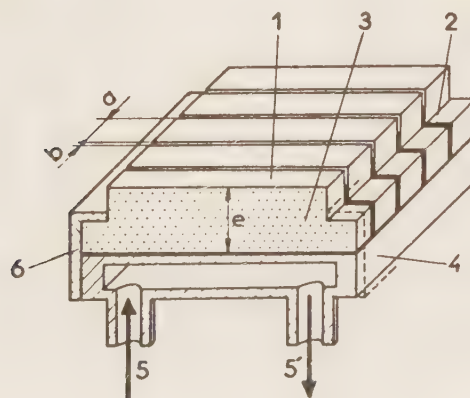
Variation du flux thermique
en fonction de la température de paroi

(1)- ZrO_2 por: (2)- ZrO_2 dense (3)- MgO por: (6)- MgO dense
(4)- Al_2O_3 por: (5)- Al_2O_3 dense (7)-Acier Inox (8)-Cuivre



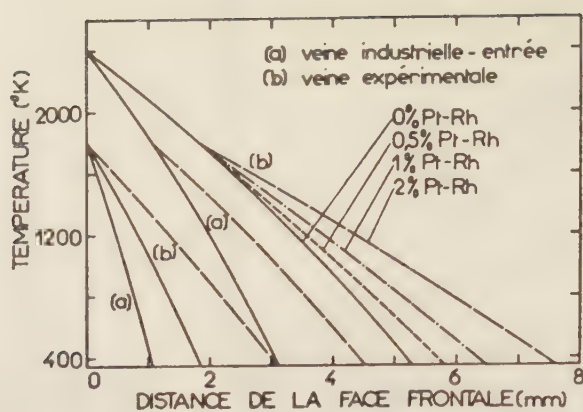
- Figure 21 -

Diagrammes des épaisseurs de céramiques



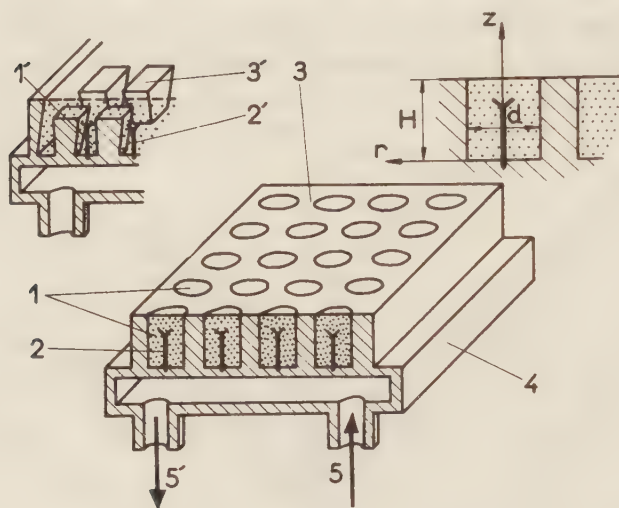
- Figure 22 -

Electrode à lamelles de ZrO_2 soudées au Pt/Rh



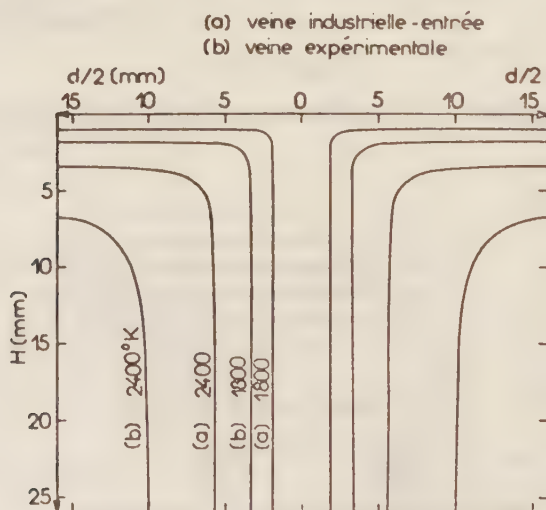
- Figure 23 -

Température en fonction de la distance frontale



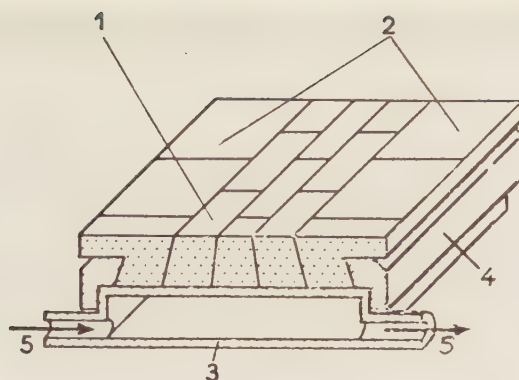
- Figure 24 -

Electrode à insertions de céramiques conductrices



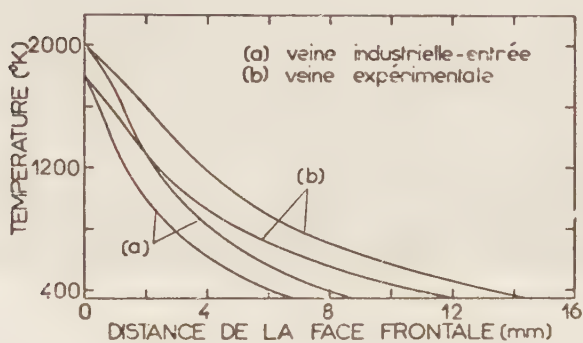
- Figure 25 -

Distribution de la température dans l'électrode à insertions



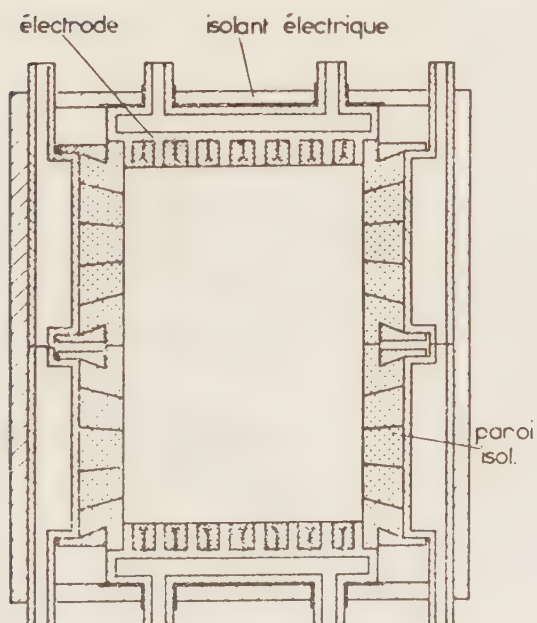
- Figure 26 -

Perspective d'une paroi isolante SrZrO_3



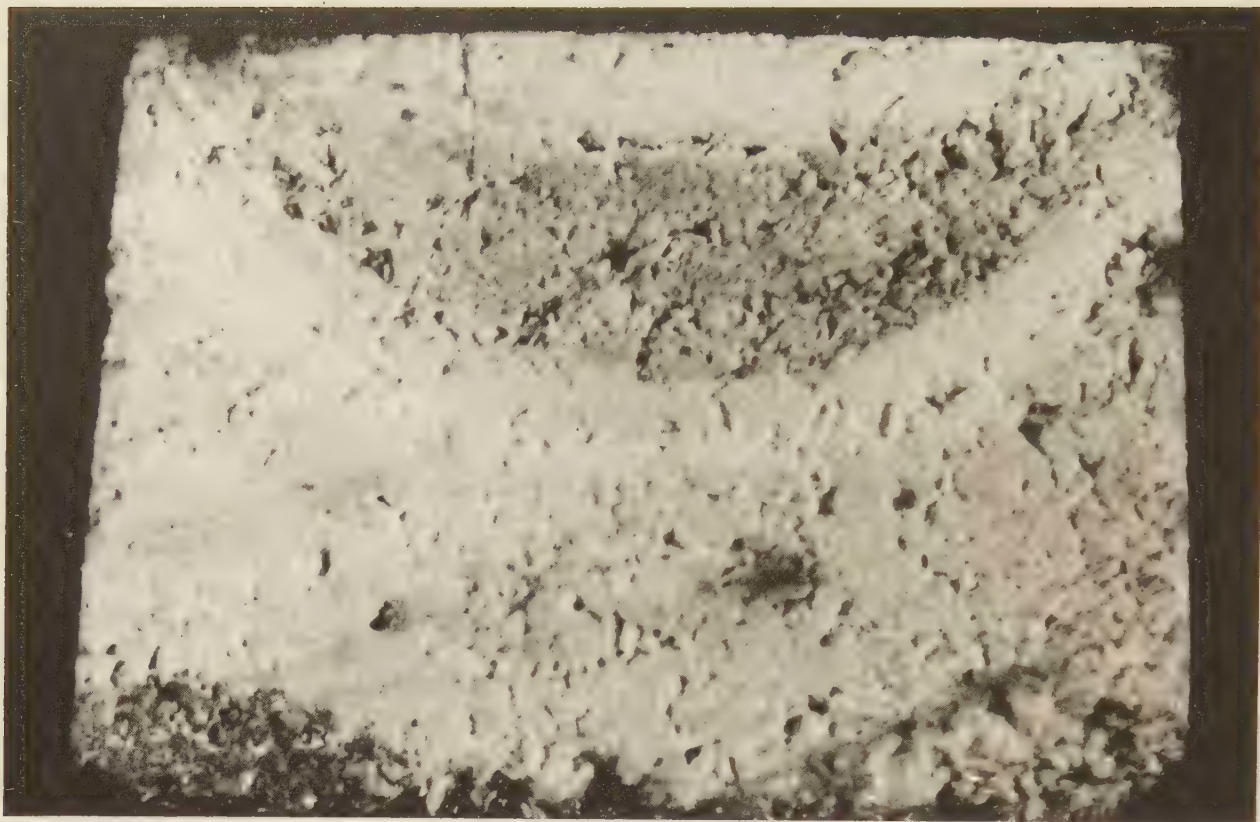
- Figure 27 -

Distribution de la température
dans la paroi en SrZrO_3



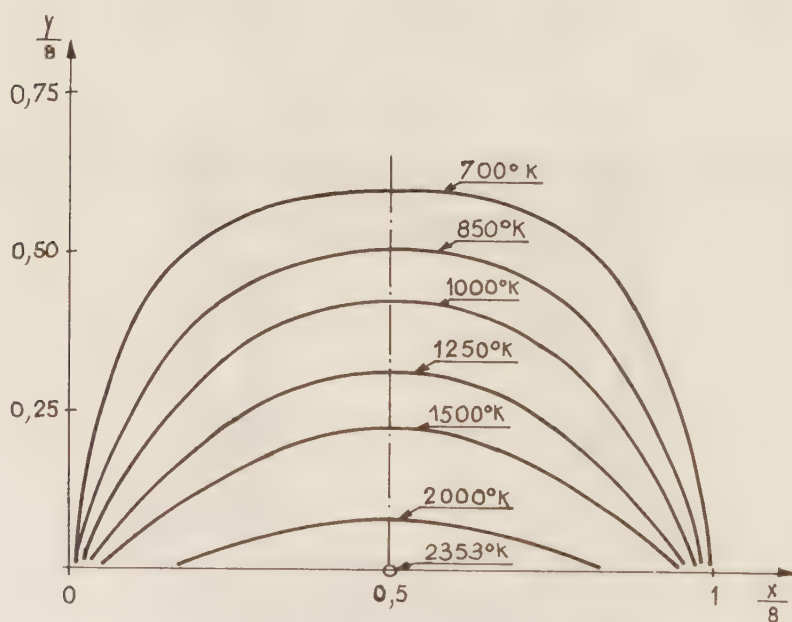
- Figure 28 -

Section de tuyère



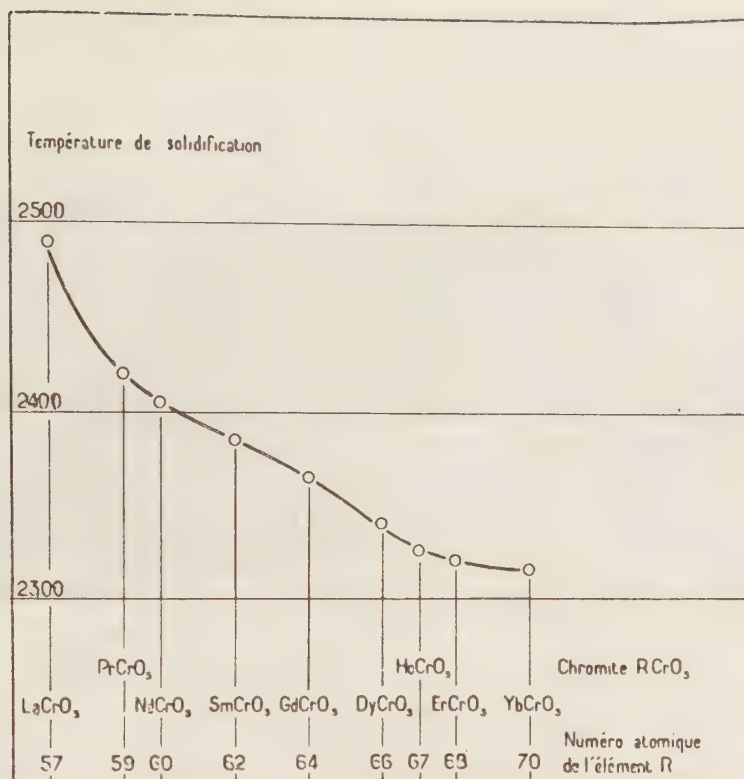
- Figure 29 -

Pavé de ZrO_2/CaO corrosion selon isothermes



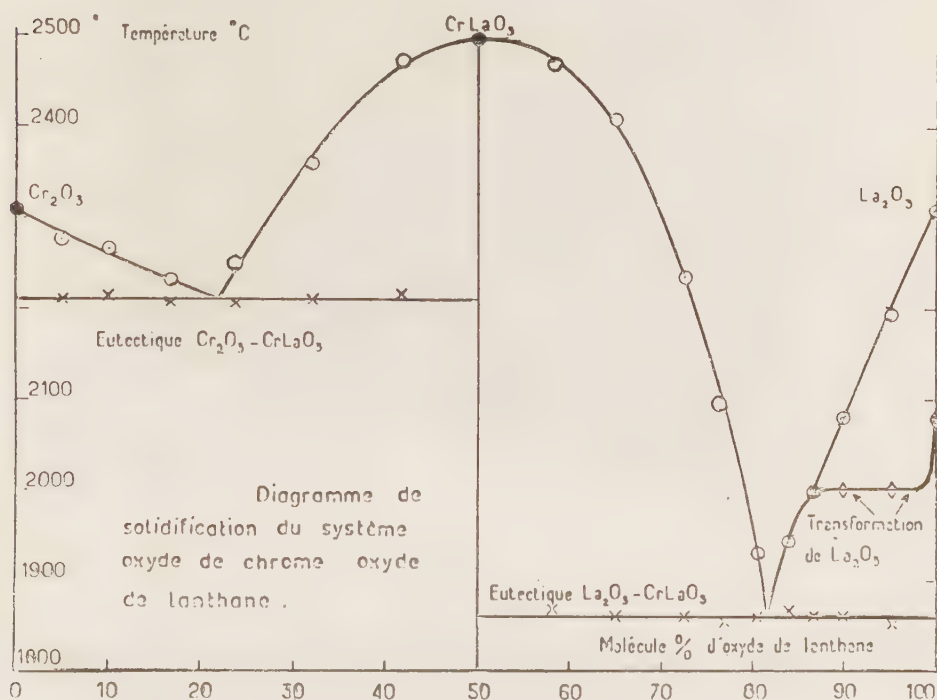
- Figure 30 -

Aspect des lignes isothermes dans un pavé



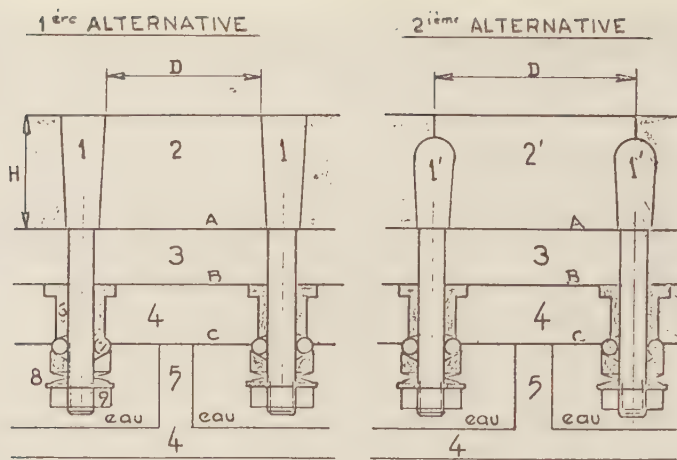
- Figure 31a -

Températures de solidification des chromites de terres rares $R CrO_3$ en fonction du numéro atomique de l'élément correspondant



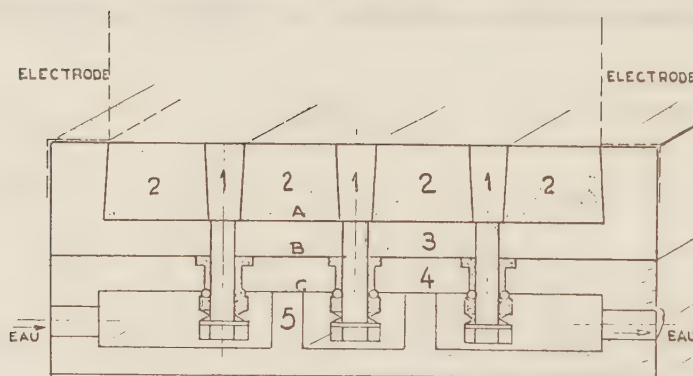
- Figure 31b -

Diagramme de solidification du système oxyde de chrome oxyde de lanthane

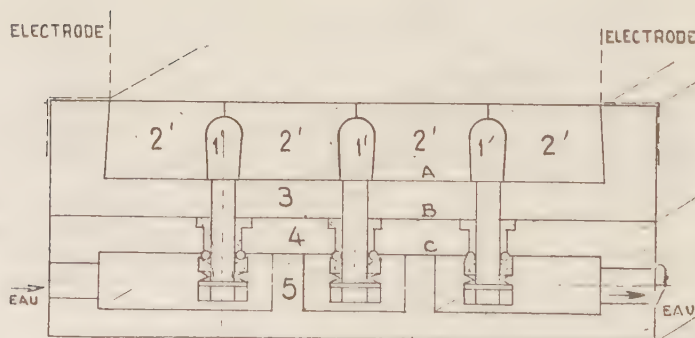


- 1 et 1' : Cloisonnements en métal plongeant par le bas dans l'eau de refroidissement
 2 et 2' Pavés en oxyde réfractaire (simple ou mixte) isolant électriquement et thermiquement
 3 Dalle en céramique isolante électriquement
 4 Boîtier en cuivre refroidi par circulation d'eau
 5 Cloison de circulation de l'eau autour du bas de l'électrode
 6 Isolant électrique en céramique
 7 Joint élastique (plastique) d'étanchéité
 8 Rondelles élastiques en métal
 9 Ecrou de serrage

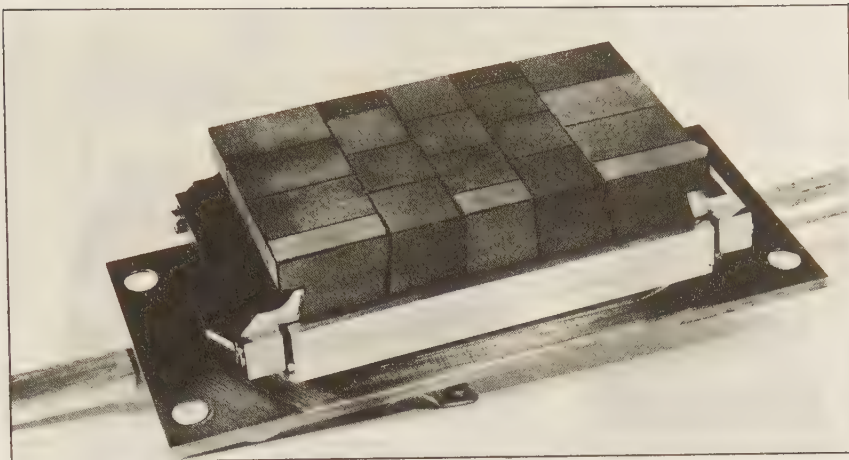
- Figure 32 -



- Figure 33 -

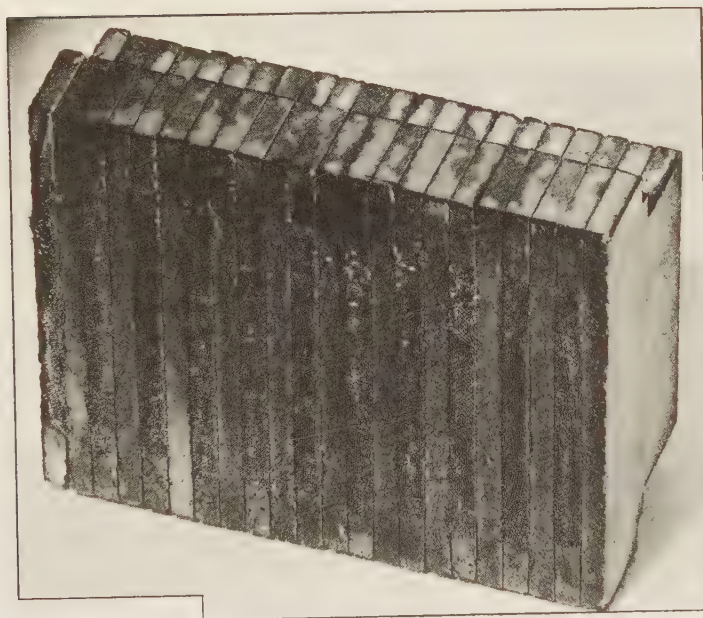


- Figure 34 -



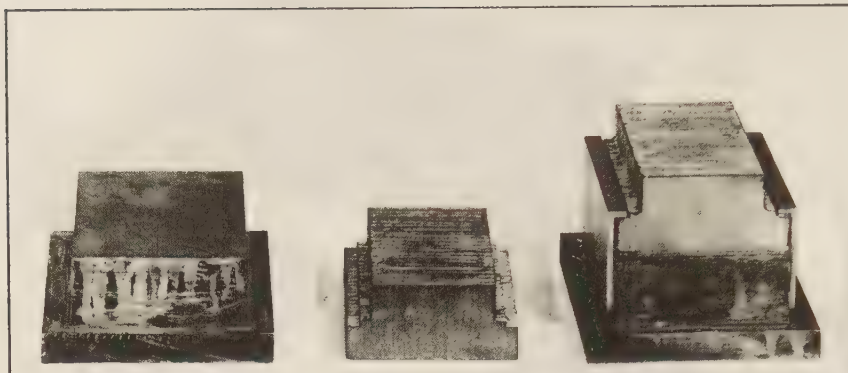
- Figure 35 -

Elément de mur isolant SrZrO_3



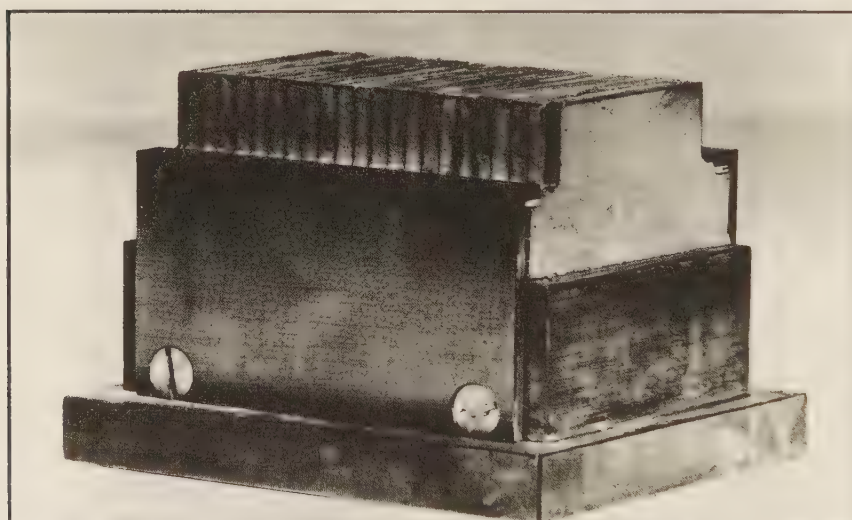
- Figure 36 -

Electrode segmentée ZrO_2/CaO brasée au Pt/Rh



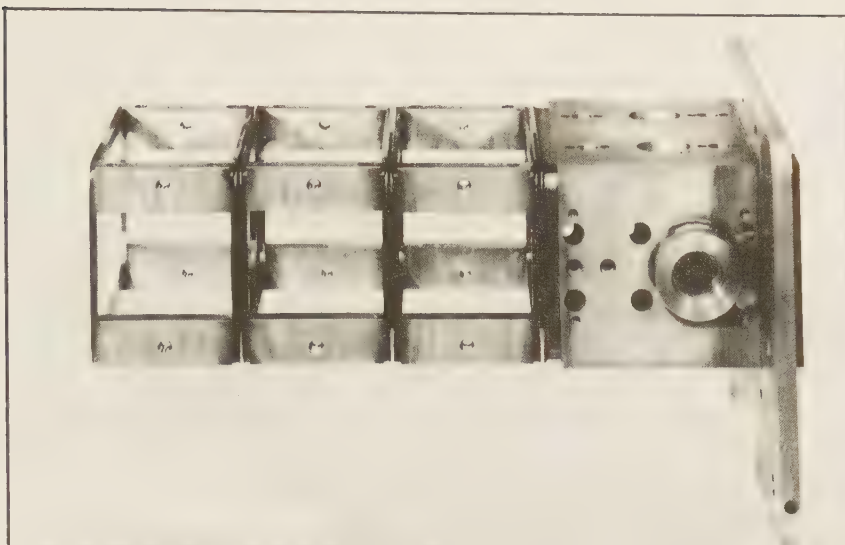
- Figure 37 -

Montage d'électrodes MHD à plaquettes



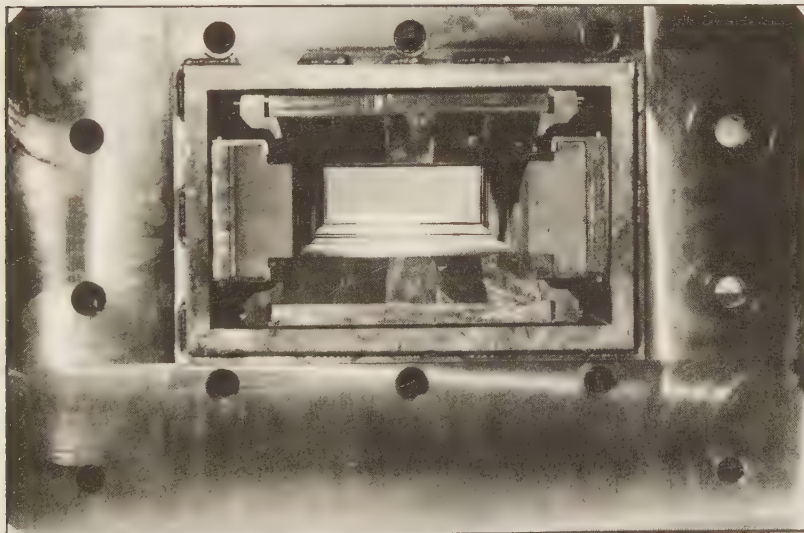
- Figure 38 -

Electrode formée de plaquettes en ZrO_2
brasée au Pt/Rh sur boîtier métallique refroidi



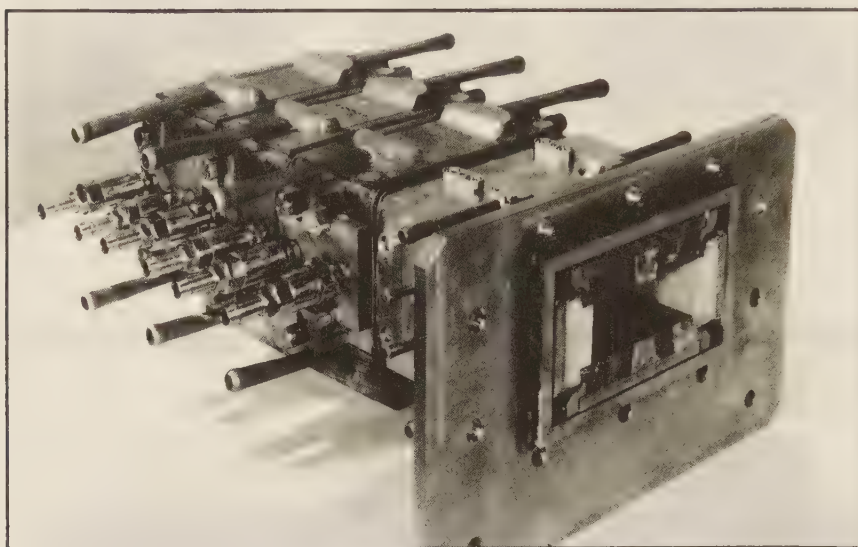
- Figure 39 -

3 éléments métalliques nus pour tuyère de conversion MHD
précédés d'une section de mesure



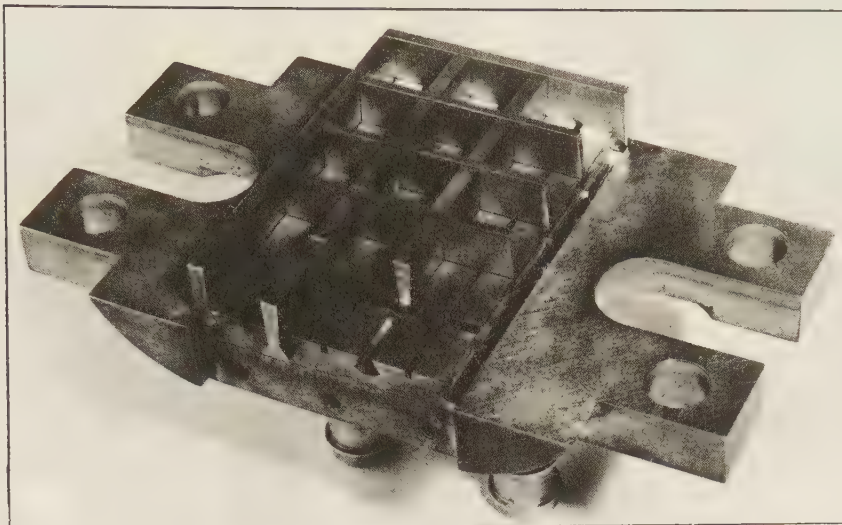
- Figure 40 -

Coupe de la tuyère avec en regard electrodes dans le plan horizontal
et parois isolantes sur la verticale



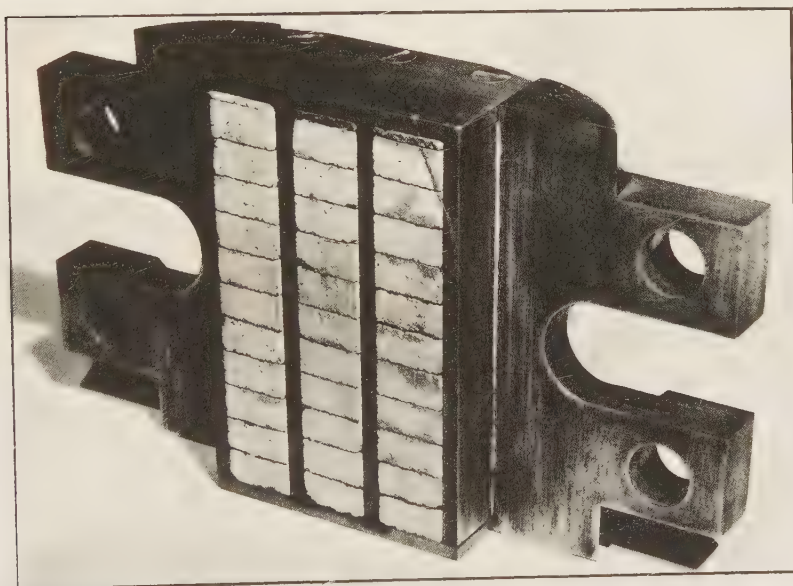
- Figure 41 -

3 éléments métalliques garnis de 3 paires d'électrodes
et de parois isolantes pour tuyère de conversion MHD



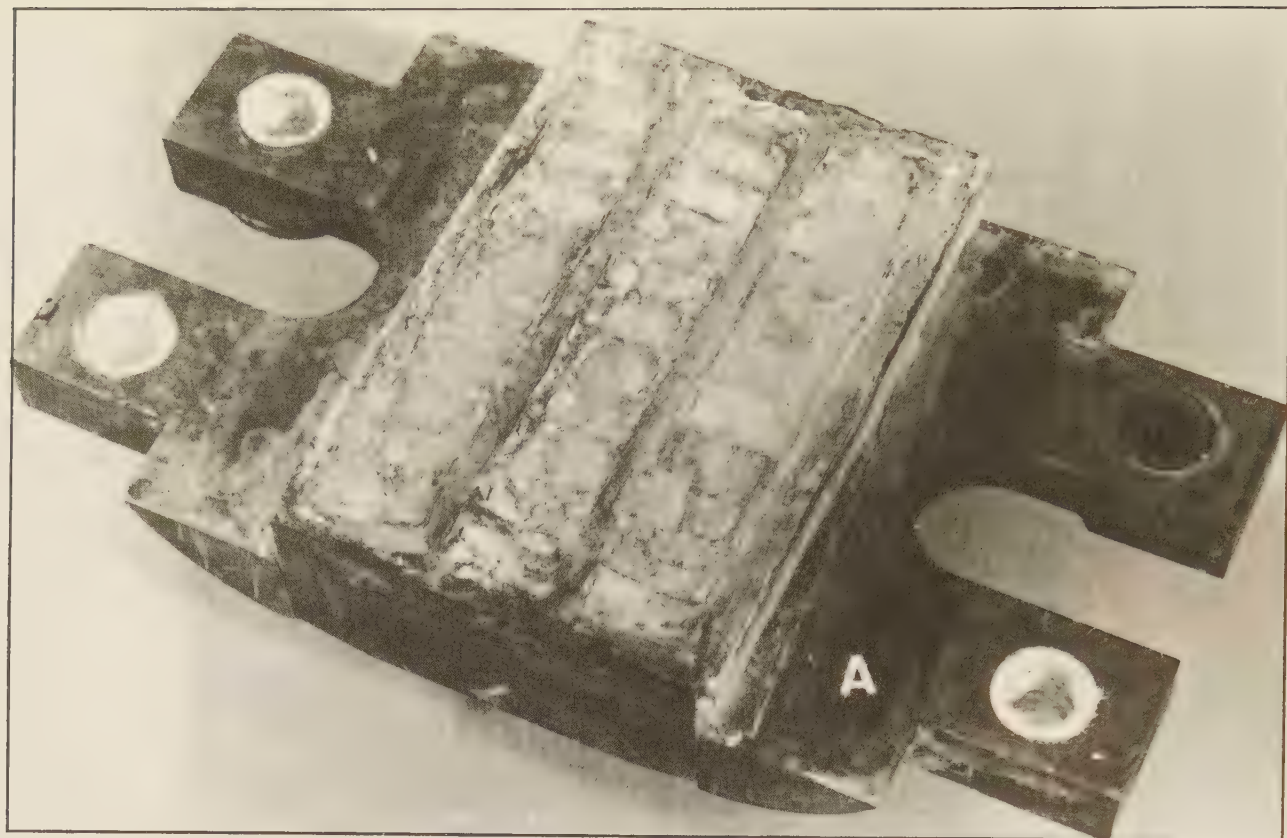
- Figure 42 -

Boîtier en cuivre refroidi avant montage de pavés



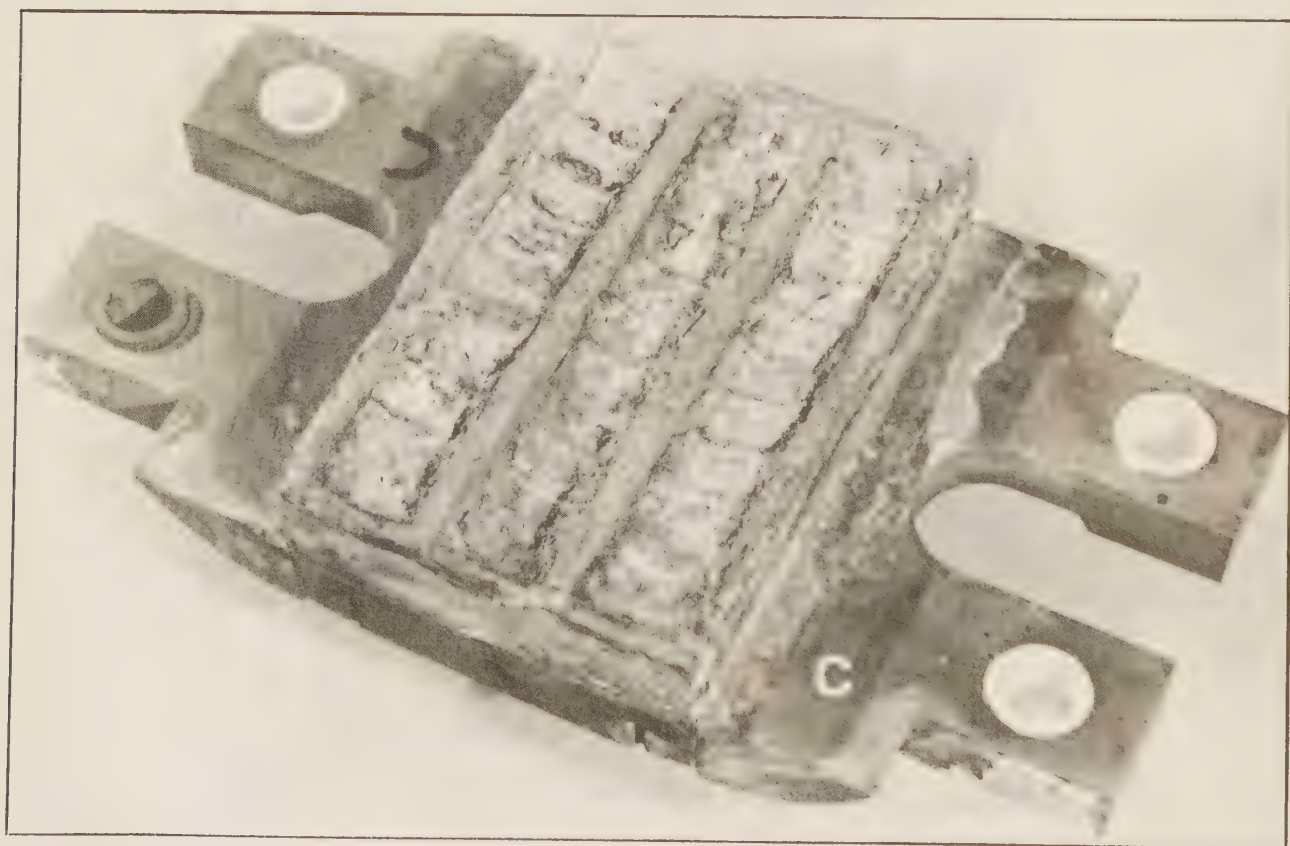
- Figure 43 -

Elément d'électrode MHD (ZrO_2 sur boîtier refroidi)



- Figure 44 -

Electrode MHD anode après fonctionnement



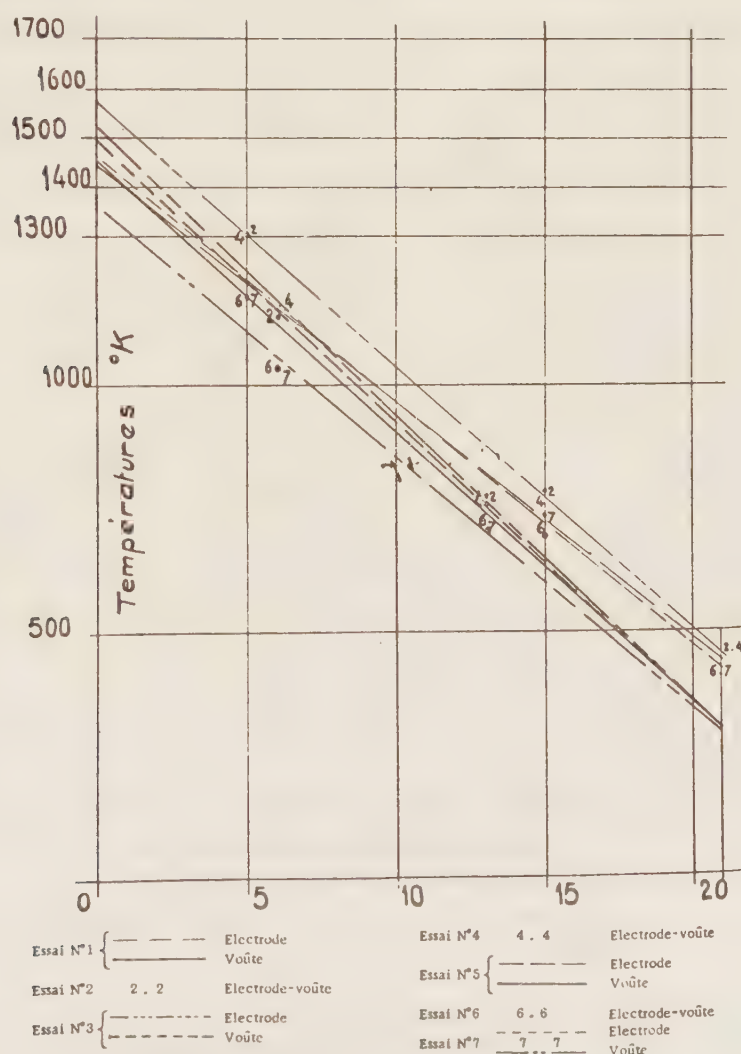
- Figure 45 -

Electrode MHD cathode après fonctionnement

	N° D'ESSAI	ELECTRODES			PAROIS ISOLANTES		
Sans courant	1	1201	711	435	1103	737	291
Avec courant	2	1312	781	456	1139	771	299
	3	1301	777	442	1148	751	291
	4	1306	777	445	1170	761	291
	5	1201	722	414	1179	751	291
Sans courant	6	1166	696	415	1130	709	282
	7	1170	735	420	1139	699	282
Distance en mm de la face frontale chaude		5	15	21	6	13	21

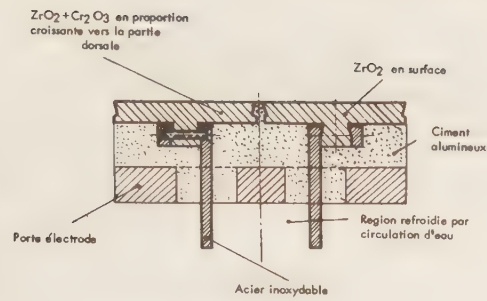
- Figure 46 -

Mesure des températures en °K
dans les épaisseurs des réfractaires des électrodes ZrO_2
et des parois isolantes ZrO_3 d'une tuyère MHD de 200 kW



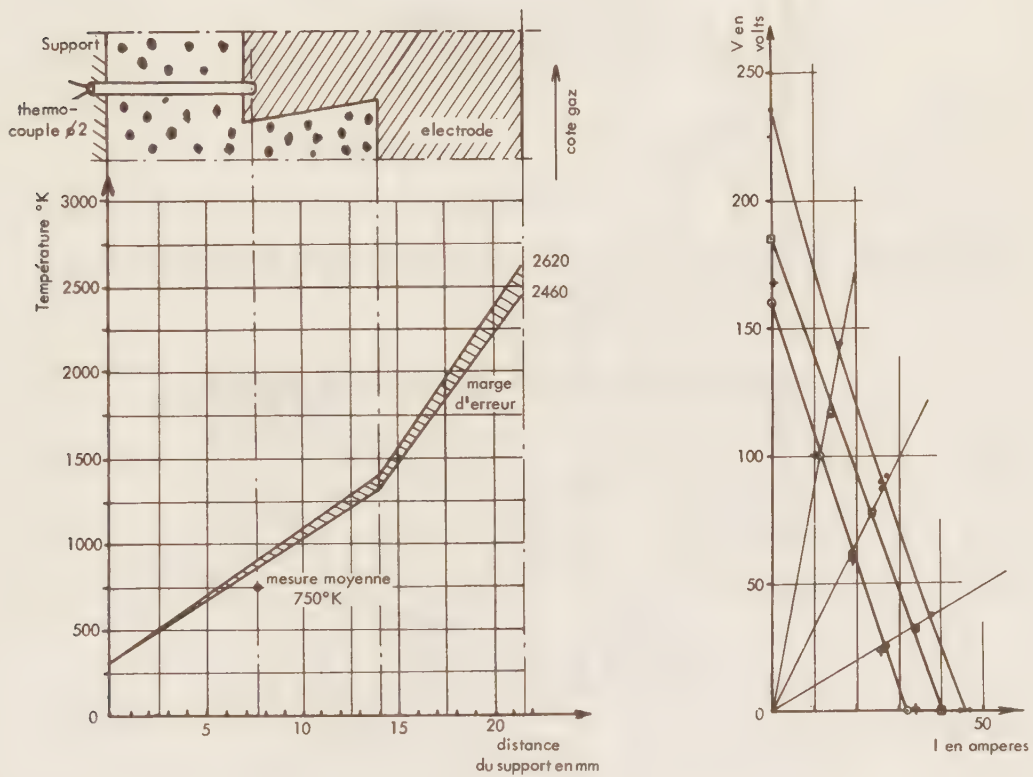
- Figure 47 -

Distance en mm à la paroi chaude



- Figure 50 -

Schéma d'une électrode en zirconie stabilisée et oxyde de chrome



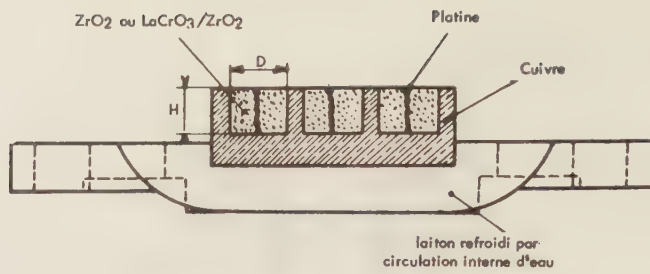
- Figure 51a -

Electrodes zirconie-oxyde de chrome

a) Diagramme d'échauffement

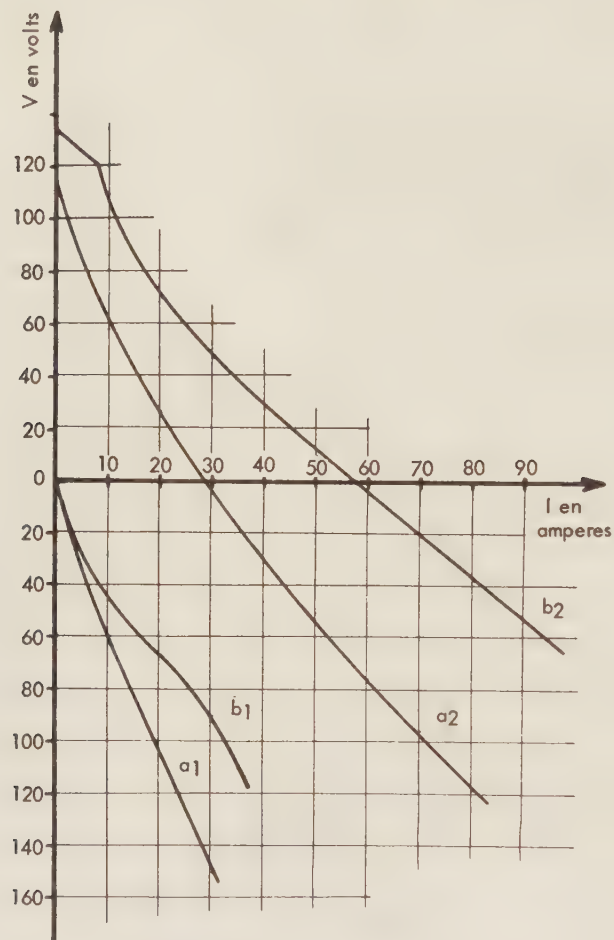
b) Caractéristique de générateur

Temps : ● 0 min. □ 60 min.
 + 90 min. ○ 140 min.



- Figure 52 -

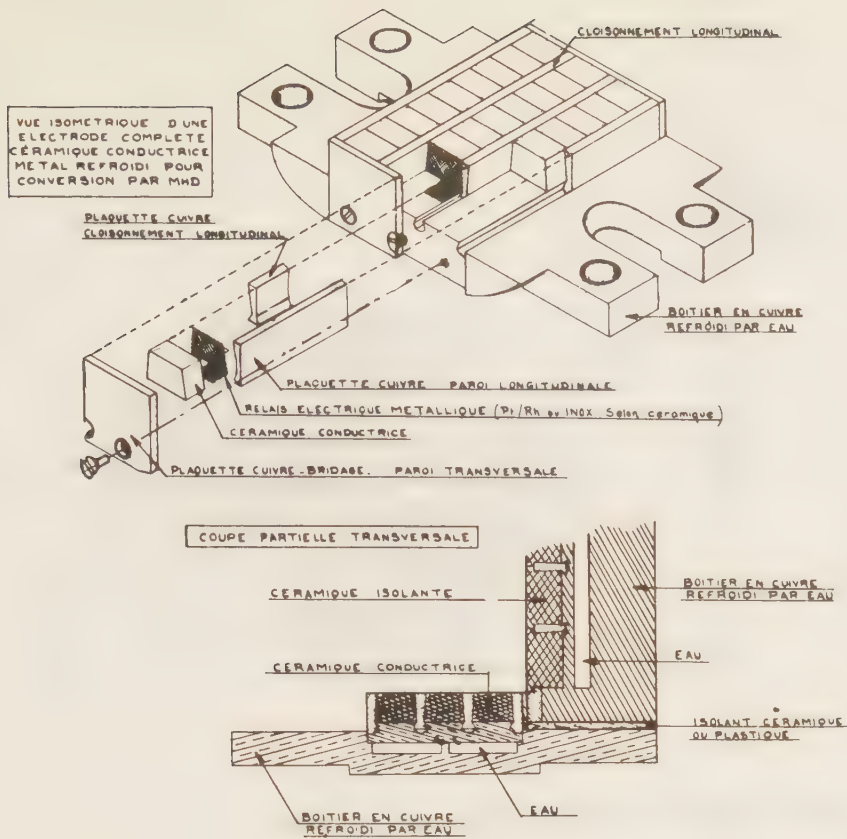
Schéma d'une électrode à insertion de zircon ou de chromite de lanthane dans un boîtier en métal refroidi



- Figure 53 -

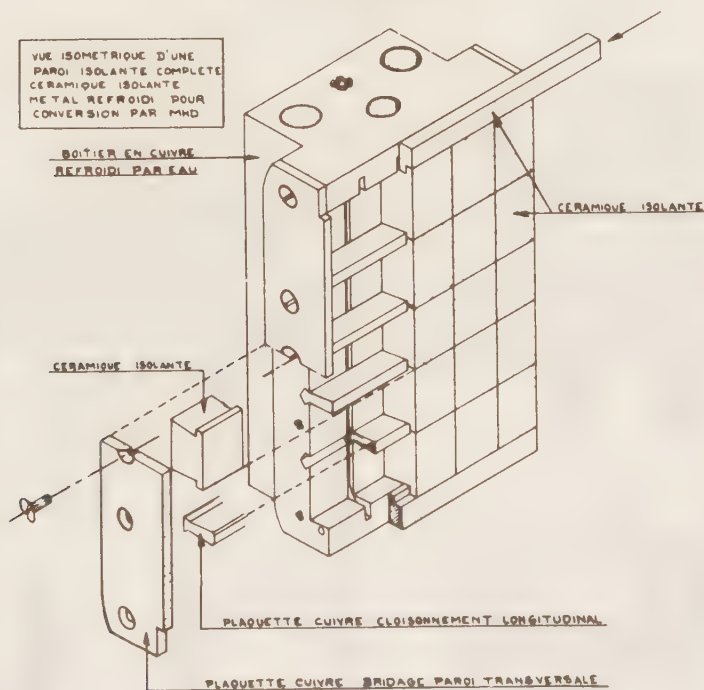
Caractéristiques de générateur

- a : Electrodes en zircon incluses dans du cuivre
- b : Electrodes en zircon-chromite de lanthane
- a₁b₁ : Essais en réception
- a₂b₂ : Essais en générateur



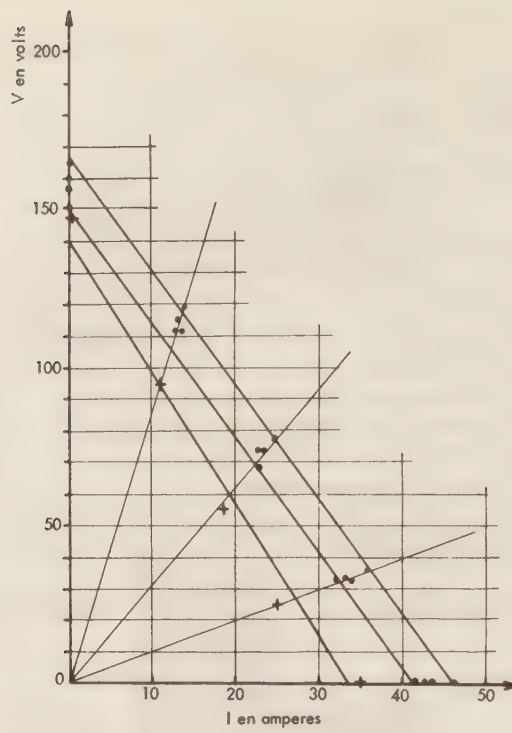
- Figure 54 -

Vue isométrique d'une électrode complète céramique conductrice
métal refroidi pour conversion par MHD



- Figure 55 -

Vue isométrique d'une paroi isolante complète céramique isolante
métal refroidi pour conversion par MHD

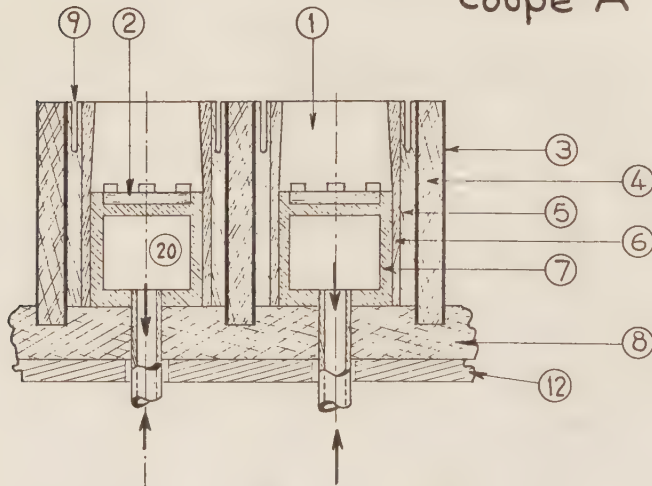


- Figure 56 -

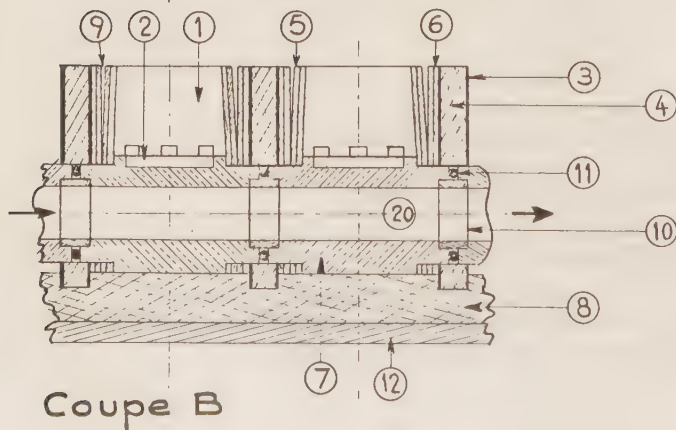
Electrodes à pavés de zircone bridés :
caractéristique de générateur.

● Trois premières heures d'essai. + Quatre heures d'essai.

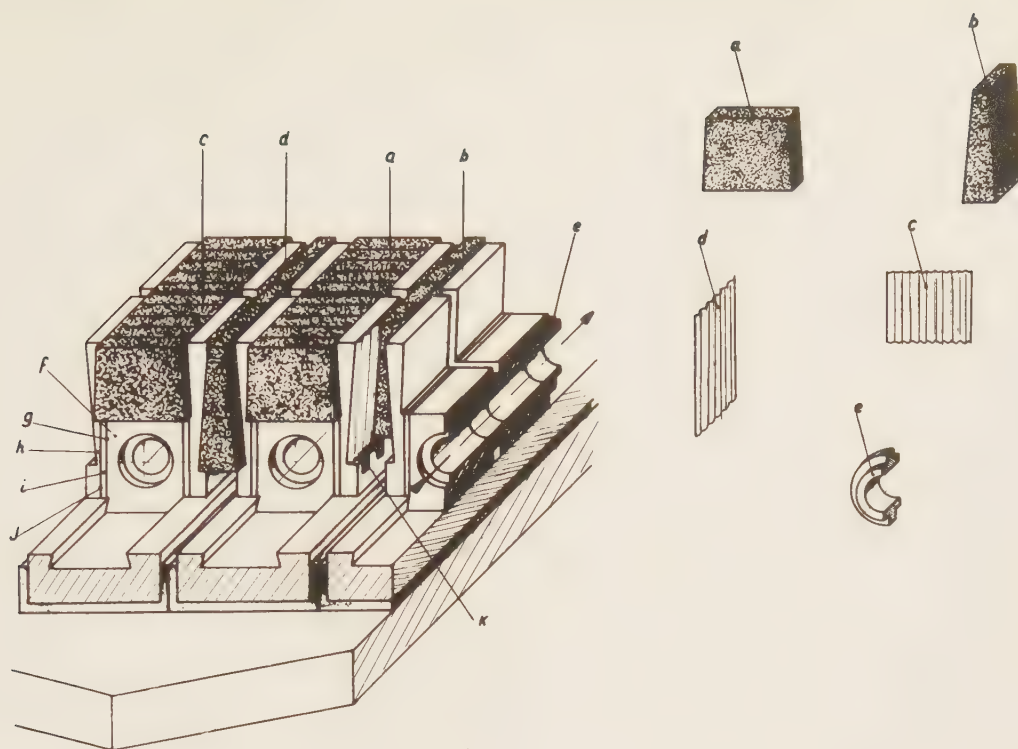
Coupe A



- Figure 57 -

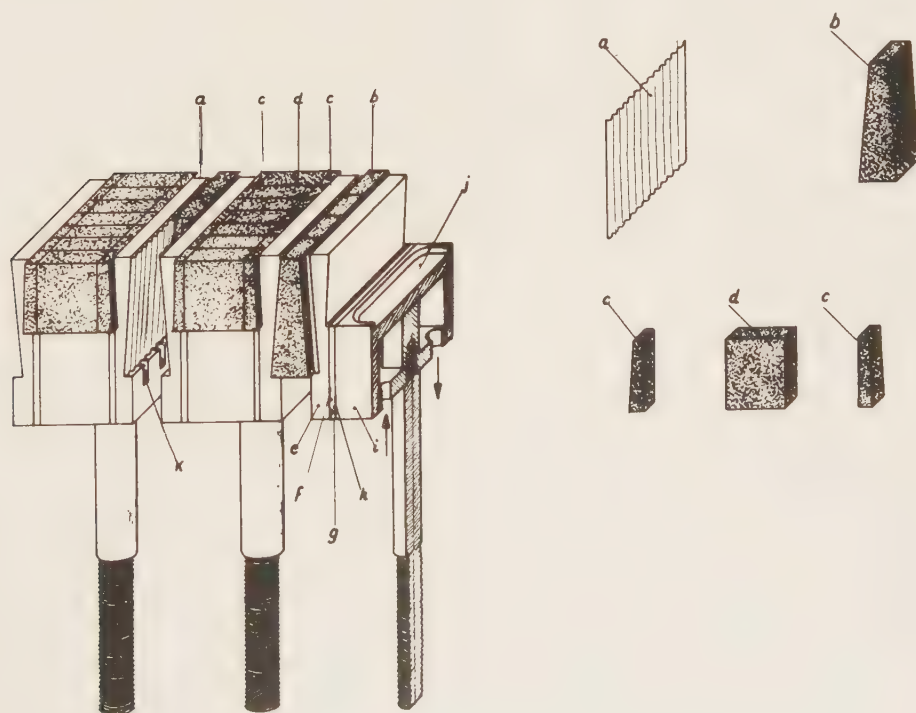


- Figure 58 -



- Figure 59 -

Perspective de paroi isolante composite de générateur MHD



- Figure 60 -

Perspective d'électrodes composites de générateur MHD

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le 24 juin 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Marc ZAMANSKY

Vu

et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie
de Paris

Robert MALLET

